

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
ROBERTA VERGARA DA FONSECA

AVALIAÇÃO DE FILMES COEXTRUSADO DE PET/ PEBD E PET/ EVOH/  
PEBD USADOS EM EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

CURITIBA  
2014

ROBERTA VERGARA DA FONSECA

AVALIAÇÃO DE FILMES COEXTRUSADO DE PET/ PEBD E PET/ EVOH/  
PEBD USADOS EM EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

Dissertação apresentada ao Programa de  
Mestrado em Engenharia, Setor de Tecnologia,  
Área de Concentração: Engenharia e Ciência  
dos Materiais, Universidade Federal do  
Paraná.

Orientador: Dr. Edemir Luiz Kowalski

Co-orientadora: Dr<sup>a</sup> Marilda Munaro

CURITIBA  
2014

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

F676a	<p>Fonseca, Roberta Vergara da Avaliação de filmes coextrusados de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD usados em embalagens para alimentos [recurso eletrônico] / Roberta Vergara da Fonseca. – Curitiba, 2014.</p> <p>Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.</p> <p>Orientador: Edemir Luiz Kowalski – Coorientador: Marilda Munaro.</p> <p>1. Embalagens. 2. Alimentos - Embalagens. 3. Plástico - Embalagens. I. Universidade Federal do Paraná. II. Kowalski, Edemir Luiz. III. Munaro, Marilda. IV. Título.</p> <p>CDD: 664.09</p>
-------	---

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

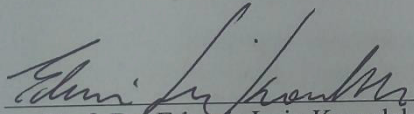


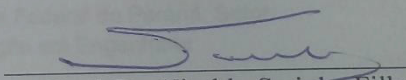
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

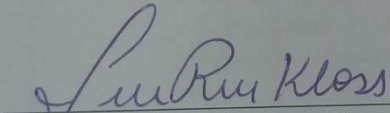
### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

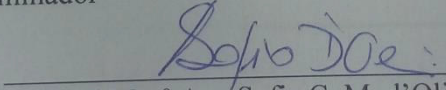
Aos vinte e nove dias do mês de maio de 2014, no Auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima septuagésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski (UFPR), Vitoldo Swinka Filho (UFPR), Juliana Regina Kloss Weber (UFPR). Às 09:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **ROBERTA VERGARA DA FONSECA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**ESTUDO DAS INTERFACES DE PET/ PEBD E PET/EVOH/PEBD USADOS EM EMBALAGENS PARA ALIMENTOS**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 29 de maio de 2014.

  
Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski  
Orientador

  
Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Regina Kloss Weber  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. d'Oliveira  
Coordenadora do PIPE

*A força não provém da capacidade  
física e sim de uma vontade indomável.*

*Mahatma Gandhi*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor orientador Edemir Luiz Kowalski, pela orientação, compreensão, confiança e incentivo.

À co-orientadora Marilda Munaro, pela ajuda e apoio incondicional.

À empresa Evertis Brasil Plásticos S/A, pela disponibilidade de tempo, pelo apoio ao projeto e pelo interesse no estudo.

Ao Lactec por todo auxílio prestado com a realização de ensaios, em especial aos colegas Murilo, Josiane Valente Gulmini e Camila Mariana Wolski, que disponibilizaram seu tempo e contribuíram com seus preciosos conhecimentos.

Aos colegas de trabalho Everton Araujo, Rui Silva e Lauriberto Bertacini pela paciência em testar e retestar materiais e acompanhar o desempenho destes.

Especialmente ao meu filho Renan, que foi gerado na metade dos estudos, e que se comportou de uma forma exemplar, fazendo com que eu tivesse persistência para não desistir e, após seu nascimento, contribuiu plenamente com a finalização desta dissertação.

Ao meu marido Luís, pela contribuição de noites e dias com o neném para que eu conseguisse finalizar os estudos sem precisar me preocupar, já que o Renan estava com a melhor companhia que poderia existir.

Aos meus pais Saul e Ione e a Irmã Valéria, por apenas, incentivar.

Ao amigo, parceiro e irmão Mauro César de Ávila, pelas caronas, auxílios e socorros nas horas de dúvidas e colaboração com as publicações e artigos.

Às pessoas que indiretamente participaram com a realização deste estudo.

Ao meu Deus, por estar sempre ao meu lado.

## RESUMO

Com o crescente aumento das vendas de alimentos industrializados, como congelados e pré-cozidos (*cookings*), a indústria de alimentos tem como foco produtos que garantam a qualidade para o consumidor. As embalagens mais comuns utilizadas para este fim são produzidas em coextrusão de PET/adeseivo/PEBD ou, se necessitar uma maior validade, são feitas com PET/adeseivo/EVOH/adeseivo/PEBD. Problemas de mau aspecto visual como perfurações e amassamentos, além da degradação do alimento geraram desconforto ao consumidor nos últimos anos. O problema associado ao aspecto ruim é devido à delaminação do fundo da embalagem. A verificação da interface destes materiais aponta que a escolha de um adeseivo compatível com as demais camadas do produto faz com que se tenha um desempenho melhor, devido às características das matérias primas e processamento. Neste trabalho são apresentados os resultados da avaliação das interfaces para diferentes tipos de adesivos onde verifica-se que a polaridade das estruturas e o tipo de alimento acondicionado são os principais causadores de iniciação de um processo de delaminação.

Palavras-chave: Embalagem. PET. Adeseivo. PEBD. Delaminação.

## **ABSTRACT**

With the increasing growth in sales of processed foods such as frozen and precooked (cookings), the food industry is focused on ensuring product quality to the consumer. The most common packaging used for this purpose are produced in coextrusion PET / tie / LDPE or, if you need greater validity, are made with PET / tie / EVOH / adhesive / LDPE. Problems of poor visual, appearance as holes and dents, besides the degradation of food generated discomfort to the consumer in recent years. The problem associated with the bad is due to delamination of the bottom of the package. The verification of the interface of these materials indicates that the choice of a compatible with other layers of ties makes them perform better, due to the characteristics of raw materials and processing. This paper presents the results of evaluation of interfaces for different types of ties where it appears that the polarity of the structures and the type of packaged food are the main cause for the initiation of a process of delamination.

**Keywords:** Packaging. PET. Tie. LDPE. Delamination.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	5
1.2	OBJETIVOS .....	7
1.2.1	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>7</b>
1.2.2	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>8</b>
2.1	EMBALAGENS TERMOPLÁSTICAS X ESTILO DE VIDA ATUAL .....	8
2.2	PROCESSO DE COEXTRUSÃO .....	12
2.3	PROCESSO DE TERMOFORMAGEM DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS .....	14
2.4	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET .....	16
2.5	POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE – PEBD .....	18
2.6	COPOLÍMEROS DE ETILENO E ÁLCOOL VINÍLICO – EVOH .....	19
2.7	ADESIVOS .....	20
2.7.1	<b>Copolímero de Acetato de Vinila – EVA.....</b>	<b>22</b>
2.7.2	<b>Agente Compatibilizante Anidrido Maleico – AM.....</b>	<b>23</b>
2.7.3	<b>Copolímeros de etileno e metilacrilato (EAMA ou EMA) .....</b>	<b>24</b>
2.8	DELAMINAÇÃO DA EMBALAGEM.....	25
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>29</b>
3.1	MATERIAIS .....	29
3.2	EQUIPAMENTOS .....	30
3.3	ENSAIOS REALIZADOS.....	34
3.3.1	<b>Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC .....</b>	<b>34</b>
3.3.2	<b>Análise Termodinâmica Mecânica – DMTA .....</b>	<b>35</b>
3.3.3	<b>Microscopia Óptica.....</b>	<b>35</b>
3.3.4	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>36</b>
3.3.5	<b>Força de Adesão .....</b>	<b>37</b>
3.3.6	<b>Condicionamento em Salmoura e Óleo Vegetal .....</b>	<b>38</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>39</b>

4.1	ANÁLISE TERMODINÂMICA MECÂNICA (DMTA) DAS MATÉRIAS PRIMAS PET E PEBD .....	39
4.2	ANÁLISE DE DSC DAS MATÉRIAS PRIMAS PET E PEBD .....	41
4.3	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA DAS ESTRUTURAS DE PET/PEBD E PET/EVOH/PEBD .....	43
4.4	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	46
4.5	ANÁLISE DE FORÇAS DE ADESÃO .....	52
4.6	ANÁLISE DE FORÇA E ADESÃO APÓS CONDICIONAMENTO COM SALMOURA E ÓLEO VEGETAL. ....	544
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	588
6	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	59
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	60
8	<b>ANEXO I</b> .....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Embalagem com problemas de delaminação .....	4
Figura 2 - Cotidiano de uma avenida de uma grande cidade na década de 50. 9	9
Figura 3 - Cotidiano de uma avenida de uma grande cidade em 2013. .... 9	9
Figura 4 - Exemplo de lar do século XX. .... 10	10
Figura 5 - Papel da mulher nos dias de hoje..... 10	10
Figura 6 - Imagem ilustrativa do processo de extrusão plana. .... 12	12
Figura 7 - Máquina de termoformagem <i>form fill seal</i> ..... 14	14
Figura 8 - Raízes de mandioquinha-salsa minimamente processada: (A) raízes descascadas envoltas em filme de PVC; (B) raízes inteiras descascadas embaladas a vácuo em plástico de tripla camada; (C) produto minimamente processado na forma de rodela embaladas a vácuo. .... 15	15
Figura 9 – Imagem de alimento embalado no processo ATM com filme semi-rígido. .... 16	16
Figura 10 – Reação de formação do PET. .... 17	17
Figura 11- Estrutura genérica do polietileno..... 19	19
Figura 12 – Reação de transformação do EVA em EVOH. .... 20	20
Figura 13 - Representação da estrutura dos monômeros do copolímero EVA - (a) eteno e (b) vinil acetato..... 23	23
Figura 14 - Transformação do ácido maleico em anidrido maleico. .... 24	24
Figura 15 - Estrutura do adesivo de base EMA. .... 25	25
Figura 16 - Separação do fundo e da tampa, estrutura PET/PEBD. .... 26	26
Figura 17 – Delaminação do fundo e da tampa contendo produto <i>Capelletti</i> . .. 26	26
Figura 18 – Delaminação da estrutura de uma embalagem de PET/PEBD. .... 27	27
Figura 19 – Contra prova apresentando a separação do filme de PET do adesivo e PEBD evidenciadas através de bolhas na área de selagem..... 27	27
Figura 20 - Imagem da extrusora plana..... 30	30
Figura 21 - Imagem dos silos de armazenamento de matérias primas. .... 30	30
Figura 22 - Imagem da rosca de alimentação da extrusora. .... 31	31
Figura 23 - Imagem da fieira de extrusão..... 31	31
Figura 24 - Imagem das calandras refrigeradas..... 32	32
Figura 25 - Imagem dos rolos puxadores..... 32	32
Figura 26 – Bobinadores com o filme extrusado. .... 33	33

Figura 27 – Microscópio óptico utilizado para análise de espessuras de camadas dos filmes extrusados. ....	36
Figura 28 – Esquema dos pontos analisados de espessuras das camadas dos filmes produzidos. ....	36
Figura 29 – Máquina utilizada para ensaios de forças de adesão.....	38
Figura 30 - Módulo de perda obtido para amostra de PEBD.....	39
Figura 31 - Módulo de perda obtido para amostra de PET.....	40
Figura 32 - Curva calorimétrica obtida para amostra de PEBD. ....	41
Figura 33 - Curva calorimétrica obtida para amostra de PET.....	42
Figura 34 - Microscopia óptica PET/PEBD adesivo base PEBD.....	43
Figura 35 - Microscopia óptica PET/PEBD adesivo base EMA. ....	43
Figura 36 - Microscopia óptica PET/PEBD adesivo base EVA.....	43
Figura 37 - Microscopia óptica do material PET/EVOH/PEBD com adesivo base PEBD.....	44
Figura 38- Microscopia óptica do material PET/EVOH/PEBD com adesivo base EVA. ....	44
Figura 39 - Microscopia óptica do material PET/EVOH/PEBD com adesivo base EMA.....	44
Figura 40 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/PEBD com adesivo base PEBD.....	466
Figura 41 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/PEBD produzido com adesivo base EMA. ....	47
Figura 42 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/PEBD produzido com adesivo base EMA com aumento da falha verificada da figura anterior. ....	477
Figura 43 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/PEBD com adesivo base EVA. ....	48
Figura 44 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/EVOH/PEBD com adesivo de base PEBD. <sup>4</sup> .....	49
Figura 45 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/EVOH/PEBD com adesivo de base PEBD com aumento da falha do PET devido o corte.....	49
Figura 46 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/EVOH/PEBD com adesivo base EMA. ....	50

Figura 47 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/EVOH/PEBD com adesivo base EVA.....	51
Figura 48 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes de PET/PEBD .....	52
Figura 49 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes de PET/EVOH/PEBD .....	53
Figura 50 - Comparativo de forças de adesão e espessura da camada do adesivo .....	54
Figura 51 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes PET/PEBD quando submetidos ao condicionamento com óleo vegetal .....	55
Figura 52 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes de PET/PEBD quando submetidos ao condicionamento com salmoura. ....	55
Figura 53 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes PET/EVOH/PEBD quando submetidos ao condicionamento com óleo vegetal. ....	56
Figura 54 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes PET/EVOH/PEBD quando submetidos ao condicionamento com salmoura .....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vendas de Embalagens por País .....	1
Tabela 2 - Os Dez Maiores Mercados de Embalagens .....	2
Tabela 3 - Vendas de Embalagens por Região .....	2
Tabela 4 - Participação e Crescimento por Segmento .....	3
Tabela 5 – Matérias Primas Utilizadas no Processo de Fabricação.....	29
Tabela 6 – Extrusoras e Matérias Primas Constituintes Para o Filme de PET/PEBD.....	33
Tabela 7 - Extrusoras e Matérias Primas Constituintes Para o Filme de PET/EVOH/PEBD .....	34
Tabela 8 - Espessura das Camadas do Adesivo no Material PET/PEBD Verificadas por Microscopia Óptica .....	45
Tabela 9 - Espessura das Camadas do Adesivo Entre o PET e o EVOH .....	45
Tabela 10 - Espessura das Camadas do Adesivo Entre o EVOH e o PEBD ...	45
Tabela 11 - Análise de Força de Adesão do PET/PEBD Produzido com Adesivo Base PEBD .....	65
Tabela 12 - Análise de Força de Adesão do PET/PEBD Produzido com Adesivo Base EMA .....	65
Tabela 13 - Análise de Força de Adesão do PET/PEBD Produzido com Adesivo Base EVA.....	65
Tabela 14 - Análise de Força de Adesão do PET/EVOH/PEBD Produzido com Adesivo Base PEBD.....	66
Tabela 15 - Análise de Força de Adesão do PET/EVOH/PEBD Produzido com Adesivo Base EMA.....	66
Tabela 16 - Análise de Força de Adesão do PET/EVOH/PEBD Produzido com Adesivo Base EVA .....	66
Tabela 17 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Óleo por 24 h a 60°C no Material Base PEBD do Filme de PET/PEBD .....	67
Tabela 18- Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material Base PEBD do Filme de PET/PEBD.....	67
Tabela 19 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Óleo por 24 h a 60°C no Material Base EMA do Filme de PET/PEBD .....	67

Tabela 20 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material base EMA do Filme de PET/PEBD.....	67
Tabela 21 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Óleo por 24 h a 60°C no Material Base EVA do Filme de PET/PEBD .....	68
Tabela 22 - Análise das Forças de Adesão após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material Base EVA do Filme de PET/PEBD.....	68
Tabela 23 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em óleo por 24 h a 60°C no Material Base PEBD do Filme de PET/EVOH/PEBD .....	68
Tabela 24 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material Base PEBD do Filme de PET/EVOH/PEBD .....	68
Tabela 25 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Óleo por 24 h a 60°C no Material Base EMA do Filme de PET/EVOH/PEBD .....	69
Tabela 26 - Análise das Forças de Adesão após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material Base EMA do Filme de PET/EVOH/PEBD .....	69
Tabela 27 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Óleo por 24 h a 60°C no Material Base EVA do Filme de PET/EVOH/PEBD .....	69
Tabela 28 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material Base EVA do Filme de PET/EVOH/PEBD .....	69

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIA – Associação Brasileira da Indústria Alimentícia

AV – Acetato de Vinila

CAGR – *Coumpounded Annual Grouth Rate* (taxa de crescimento anual composto)

DINK – *Dual Income on Kids* (renda dupla com filhos)

DMT – Dimetil Tereftalato

DMTA – Análise Dinâmico-Mecânica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

EAMA – Copolímero de Etileno e Metilacrilato

EMA - Copolímero de etileno e metilacrilato

EVA- Copolímeros de Etileno de Vinila

EVOH – Copolímero de Etileno Álcool Vinílico

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICI – *Imperial Chemical Industrial Ltd.*

LACTEC – Laboratório central de Tecnologia

MA – Anidrido Maleico

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PA – Poliamida

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PET – Poliéster Tereftalato

PVDC – Copolímero de Cloreto de Vinila e Vinilideno

$T_f$  – Temperatura de fusão

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea



## 1 INTRODUÇÃO

Em razão de uma série de mudanças na renda e no comportamento da população, o brasileiro está abandonando o hábito de cozinhar suas próprias refeições e tem optado por consumir comida pronta e/ou congelada, seguindo uma tendência já consolidada no exterior. Esta mudança de hábito está servindo como estímulo para as vendas e o lançamento de novos produtos no segmento alimentício. <sup>1</sup>

O crescimento do mercado global de embalagens está sendo impulsionado por uma série de tendências gerais, como a urbanização crescente, investimentos em construção, a expansão do setor de saúde e o rápido desenvolvimento, ainda evidente nas economias emergentes, incluindo a China, Índia, Brasil e alguns países da Europa Oriental. Conforme os dados da Tabela 1, que apresenta estimativas para o mercado de embalagens em alguns países e regiões, as maiores taxas de crescimento deverão ser observadas nos países em desenvolvimento. <sup>2</sup>

O segmento de alimentação fora de casa teve alta de 16,2% nos primeiros 6 meses de 2013, se comparado o mesmo período de 2012, segundo dados da associação das indústrias de alimentos (ABIA). <sup>2,3</sup>

Tabela 1 - Vendas de Embalagens por País

Países	2008	Participação %	2011	Participação %	2016	Participação %	Crescimento médio estimado 2011-2016
<b>EUA e Canadá</b>	153	27	168	25	194	23	2,9%
<b>China</b>	50	9	80	12	117	14	7,9%
<b>Japão</b>	70	13	76	11	87	10	2,7%
<b>Alemanha</b>	33	6	37	5	42	5	3,0%
<b>França</b>	27	5	30	5	34	4	2,1%
<b>Brasil</b>	22	3,7	25	4	34	4	6,2%
<b>Reino Unido</b>	20	4	22	3	25	3	2,6%
<b>Rússia</b>	17	3	21	3	26	3	4,9%
<b>Índia</b>	9	2	17	3	25	3	7,7%
<b>Itália</b>	10	2	12	2	14	2	2,0%
<b>Demais Países</b>	148	26	187	28	248	29	5,8%
<b>Total</b>	559		675		845		

Fonte: SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; *et al.* Embalagens; **BRASIL Pack Trends 2020**. Campinas: CETEA/ITAL, 2012<sup>2</sup>

O aumento na renda per capita nos países em desenvolvimento estimula a demanda por uma ampla gama de produtos em seus respectivos mercados de consumo, resultando no crescimento das indústrias produtoras de embalagens para estes bens. Até 2016, estima-se que a participação do Brasil no mercado mundial aumentará de 3,7% para 4,0%. Observando a Tabela 2 verifica-se que a expectativa é de se ter a China consolidada como maior mercado de embalagens, com o Brasil subindo da 7ª para a 5ª posição no ranking, até 2016. <sup>4</sup>

Considerando as diferentes regiões, verifica-se que, conforme as estimativas apresentadas na Tabela 3, as cinco maiores regiões em vendas de embalagens serão Ásia, América do Norte, Europa Ocidental e América do Sul e Central. <sup>4</sup>

Tabela 2 - Os Dez Maiores Mercados de Embalagens

País	Vendas (US\$ bilhões) 2011	Ranking 2011	Vendas (US\$ bilhões) 2016*	Ranking 2016*
<b>EUA</b>	141,1	1	163,6	1
<b>China</b>	79,7	2	116,6	2
<b>Japão</b>	76,3	3	87,0	3
<b>Alemanha</b>	36,5	4	42,3	4
<b>França</b>	27,0	5	30,4	7
<b>Canadá</b>	27,0	6	30,8	6
<b>Brasil</b>	25,0	7	33,8	5
<b>Reino Unido</b>	22,3	8	25,4	9
<b>Rússia</b>	20,5	9	26,0	8
<b>Índia</b>	16,9	10	24,5	10

\*Estimativa. Fonte: SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; *et al.* Embalagens; **BRASIL Pack Trends 2020**. Campinas: CETEA/ITAL, 2012<sup>2</sup>

Tabela 3 - Vendas de Embalagens por Região

Regiões	2008	Participação %	2011	Participação %	2016	Participação %	Crescimento médio estimado 2011-2016
<b>Europa Oeste</b>	129	23	142	21	178	21	4,6%
<b>Europa Leste</b>	32	6	36	5	51	6	7,2%
<b>Oriente Médio</b>	23	4	34	5	38	4	2,4%
<b>África</b>	16	3	27	4	34	4	4,6%
<b>América do Norte</b>	160	29	178	26	206	24	3,0%
<b>Américas do Sul e Central</b>	45	8	54	8	68	8	4,7%
<b>Ásia</b>	145	26	189	28	250	30	5,8%
<b>Oceania</b>	9	2	16	2	21	2	6,2%
<b>Total</b>	559		675		845		

Fonte: SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; *et al.* Embalagens; **BRASIL Pack Trends 2020**. Campinas: CETEA/ITAL, 2012<sup>2</sup>

A maior parcela das vendas dessas regiões é proveniente dos segmentos de alimentos (51%) e bebidas (18%). Os segmentos de produtos farmacêuticos, higiene pessoal e de cosméticos são os que deverão apresentar as maiores taxas de crescimento, entre 2010 e 2016 como pode ser observado na Tabela 4, apesar de sua menor participação no total das vendas (6 e 5%, respectivamente). <sup>4</sup>

Tabela 4 - Participação e Crescimento por Segmento

<b>Segmento</b>	<b>Participação 2010</b>	<b>Crescimento anual estimado 2010 - 2015</b>
<b>Alimentos</b>	51%	2,8%
<b>Bebidas</b>	18%	2,7%
<b>Farmacêuticos e Higiene Pessoal</b>	6%	4,5%
<b>Cosméticos</b>	5%	4,3%
<b>Outros</b>	20%	2,6%

Fonte: REXAM. *Consumer Packaging Report 2011/12*<sup>3</sup>

Parte desse crescimento se deve ao crescimento da economia brasileira desde a segunda metade dos anos 90. Nos últimos 14 anos o PIB brasileiro cresceu 21,7%; a previsão do mercado financeiro para este ano é de 4,5% positivos, segundo o “*Boletim Focus*”, do Banco Central - que resultou no aumento de consumo de produtos não-básicos em diversos segmentos. Mas há outros fatores, como a diminuição da taxa de natalidade, grande número de pessoas que moram sozinhas (a cada ano, o número cresce em média 6%, segundo o IBGE), a forte presença das mulheres no mercado de trabalho e o cotidiano atribulado nas grandes cidades. <sup>4</sup>

Como pode-se perceber, através dos dados anteriormente apresentados, o mercado de embalagens tem crescido constantemente e ainda há previsões de um aumento neste segmento para os próximos anos. Em função deste crescimento o consumidor tem se tornado mais exigente com relação aos produtos oferecidos, o que faz com que a indústria tenha o comprometimento em produzir materiais de qualidade e que sejam seguros não só ao consumidor, que espera um sabor sem alterações, mas também ao produtor do alimento embalado, que tem a embalagem como parte integrante do seu negócio, apelo de vendas e consolidação da marca.

Neste contexto de exigência do consumidor *versus* qualidade da embalagem/produto observa-se que certos produtos apresentam, após certo

tempo de acondicionamento, uma aparência nada atrativa, com aspecto de produto contaminado e/ou estragado nas prateleiras. Na figura 01, pode-se observar um exemplo de produto que apresentou problemas com a embalagem.



Figura 1 - Embalagem com problemas de delaminação. <sup>5</sup>

Verificando mais especificamente esse problema, observou-se que um dos fatores que contribuem para a degradação do alimento é a qualidade da embalagem. Esta deverá estar isenta de perfurações, bem selada e sem apresentar separação das camadas do filme plástico (delaminação). Detectou-se que muitas embalagens apresentavam delaminação do fundo com a tampa dando início a um processo de degradação do produto envasado. Este problema proveniente da indústria de embalagem deve ser solucionado para que a qualidade do alimento, bem como os aspectos relacionados à saúde do consumidor, não se torne fatores que contribuam para uma desconfiança em relação à indústria alimentícia. Assim é de fundamental importância que o setor produtivo de embalagens plásticas venha a ter capacidade de atender este mercado emergente garantindo a qualidade de seus produtos.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A indústria de embalagens produz diversos produtos para que se consiga atender as características exigidas para cada segmento do mercado alimentício. No ramo de alimentos pré-cozidos e/ou congelados a estrutura da embalagem mais utilizada é constituída de poli(tereftalato de etileno)- PET, adesivo e polietileno de baixa densidade - PEBD, ou se necessitar um maior tempo de vida na prateleira, utiliza-se uma estrutura de poli(tereftalato de etileno), adesivo, copolímero de álcool vinílico - EVOH e polietileno de baixa densidade, tendo no copolímero de álcool vinílico uma barreira maior contra a ação do oxigênio.

Este processo de extrusão simultânea de dois ou mais polímeros unidos conjuntamente para formar uma estrutura única com múltiplas camadas tem se tornado muito atrativa para indústria de embalagem alimentícia, pois possibilita o projeto de estruturas multicamadas com diferentes propriedades funcionais, associadas a cada camada, porém para este processo conhecido como coextrusão são indispensáveis agentes de adesão entre as camadas distintas uma vez que cada matéria prima é extrusada separadamente.<sup>6</sup>

Devido à característica polar do PET e a característica apolar do PEBD e EVOH a união destes materiais fica limitada já que não há possibilidades de união sem a inserção de um adesivo. Agentes que promovem a adesão entre materiais diferentes, assim como o estudo separado de cada estrutura da embalagem serão os principais caminhos para o desenvolvimento deste projeto.

Para melhor compreender as possíveis falhas que ocorrem nestes materiais, o estudo das estruturas das matérias primas constituintes do filme, assim como suas degradações físicas e químicas, e também o estudo da união de camadas polares e apolares através de um adesivo, são aspectos importantes para se compreender as possíveis falhas que ocorrem no filme.

Segurança de alimentos é um tema que desperta interesses em todos os consumidores, independentemente do poder aquisitivo. Em um mundo globalizado, onde a comunicação e a mídia têm lugares privilegiados

e as informações circulam com uma velocidade incrível, a difusão de notícias e informações sobre a segurança de alimentos, sejam elas corretas ou não, atinge milhões de consumidores, tornando-os mais atentos, exigentes e informados.<sup>7</sup>

O consumidor atual quer confiar em determinada marca de produto e quer ter a certeza e a segurança de que está adquirindo um produto de qualidade onde o seu consumo não vai ocasionar nenhum problema à sua saúde e a de seus familiares.<sup>7</sup>

A embalagem é determinante para garantir a segurança, a qualidade e a confiabilidade de produtos alimentícios, além de manter a vida útil desejada, transportar e vender o alimento. Também informa o consumidor sobre a segurança e o valor nutricional do produto, o instrui sobre o modo de preparo, contém a data de fabricação/validade e a localização do fabricante.<sup>7</sup>

Neste contexto, a embalagem não pode ser uma fonte de contaminação química, física ou microbiológica do alimento<sup>6</sup> e tem se observado que o maior problema associado às embalagens refere-se à separação das camadas dos materiais aplicados na confecção das mesmas, sendo este o principal problema causador de transtornos para as empresas produtoras de embalagens para alimentos e elemento motivador para este estudo.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Avaliar, quanto à adesão de suas camadas, filmes coextrusados de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD usados na fabricação de embalagens para alimentos, assim como estudar as interfaces e as matérias primas componentes da estrutura, a fim de se detectar a causa da delaminação.

### 1.2.2 Objetivos específicos

1. Preparar filmes de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD por coextrusão com 3 tipos de adesivos diferentes.
2. Avaliar as interfaces dos filmes com ensaio de força de adesão e microscopia óptica e eletrônica de varredura.
3. Caracterizar os filmes de PET e PEBD com ensaios térmicos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termodinâmico mecânica (DMTA).
4. Simular o contato dos filmes coextrusados em solução de salmoura 10% e óleo vegetal a fim de verificar o efeito sobre a resistência a adesão.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 EMBALAGENS TERMOPLÁSTICAS X ESTILO DE VIDA ATUAL

Embalagens acompanham a humanidade desde o dia em que se descobriu a necessidade de transportar e proteger mercadorias. Em seu sentido mais amplo, cestos, samburás, ânforas, caixas, potes, odres, barris, barricas, tonéis, bolsas, surrões, jacás, balaies, baús, garrafas, tambores e bujões, bolsas e sacolas, são todas embalagens. Já houve quem apontasse a própria natureza como inventora das embalagens, providenciando a vagem para proteger o feijão e a ervilha, a palha para envolver a espiga de milho, a casca do ovo e da noz.<sup>7</sup>

O homem começou por lançar mão das folhas de plantas, do couro, do chifre e da bexiga dos animais, passou para a cerâmica, o vidro, para os tecidos e a madeira, chegou ao papel, ao papelão e a folha de flandres, até atingir a atualidade do alumínio e plástico, nas suas várias modalidades.<sup>7</sup>

As mudanças no perfil da família brasileira afetaram o mercado de bens de consumo, com o aumento da participação relativa das estruturas familiares não tradicionais. Por exemplo, a categoria familiar DINK (*dual income on kids*), que poderá representar perto de 20% das famílias até 2020, costuma-se caracterizar pela forte propensão à busca de satisfação por meio de compra de bens de consumo. O crescimento das famílias unipessoais tende a ampliar a demanda por porções e embalagens menores de alimentos e bebidas, produtos de higiene e limpeza e cosmético, entre outros. Nas Figura 2 à Figura 5 a verifica-se a mudança durante as últimas décadas em relação ao crescimento das cidades e a mulher que passou de “chefe do lar” a presença marcante no mercado de trabalho.<sup>4</sup>





Figura 2 - Cotidiano de uma avenida de uma grande cidade na década de 50.<sup>8</sup>



Figura 3 - Cotidiano de uma avenida de uma grande cidade em 2013.<sup>8</sup>



Figura 4 - Exemplo de lar do século XX. <sup>8</sup>



Figura 5 - Papel da mulher nos dias de hoje. <sup>8</sup>

Conforme observado pelos pesquisadores, os produtos alimentícios representam itens que os consumidores mais tentam preservar. Entre os fatores que influenciam a opção da compra dos alimentos, a pesquisa destaca o preço/promoção (38%), a validade dos produtos (22%), sabor e aroma (13%) e marca reconhecida (13%). <sup>9</sup>

Para melhor aspecto e visualização dos produtos a embalagem é um fator extremamente importante, em geral, o fundo é fabricado em coextrusão de PET/adesivo/PEBD e se necessitar um tempo de vida maior na prateleira, pode ser confeccionado em PET/adesivo/barreira/PEBD (neste caso a barreira geralmente é o EVOH). O PET confere características de resistência ao impacto, aspecto transparente e termoformagem fácil; já o PEBD serve para a selagem da tampa da embalagem, além de produzir uma boa resistência à umidade. <sup>10</sup>

Somente em 2011, mais de 40 toneladas de embalagens alimentícias foram devolvidas à indústria, por motivos de qualidade. Todas apresentavam delaminação do fundo da embalagem. <sup>5</sup> Uma vez fabricadas pelo processo de coextrusão, o adesivo indicado para esta aplicação, união de PET e PEBD, não confere ao coextrusado a aderência por determinado período, culminando na separação das camadas e causando um grande problema no mercado. Problemas como mau aspecto visual e degradação do alimento geraram desconforto aos consumidores, causaram a falta de confiança do produtor do alimento em relação à embalagem de seu produto. O filme extrusado possui por volta de 400 µm de espessura antes de termoformado para confecção da embalagem. Após a termoformação esta espessura é reduzida e, por consequência, as matérias primas constituintes do filme também reduzem sua espessura, uma vez que sofrem o estiramento do processo de termoformagem. Além da redução da espessura, o problema da delaminação causa um agravante, já que o PEBD se desprendia do PET, ficando solto do restante dos materiais, o que comprometeu bastante a confiabilidade do produto. <sup>5</sup>

Por se tratar de um problema real da indústria, que afeta diretamente clientes das embalagens e consumidores dos produtos, faz-se necessário o estudo, que tem por finalidade verificar o comportamento de diferentes adesivos na produção de filmes de PET/adesivo/PEBD e PET/adesivo/EVOH/adesivo/PEBD para embalagens alimentícias.

## 2.2 PROCESSO DE COEXTRUSÃO

Filmes coextrusados são constituídos de várias camadas, porém são obtidos em uma única etapa de extrusão, onde cada material é alimentado por uma extrusora diferente formando camadas distintas, conforme se observa na Figura 6.<sup>11</sup>

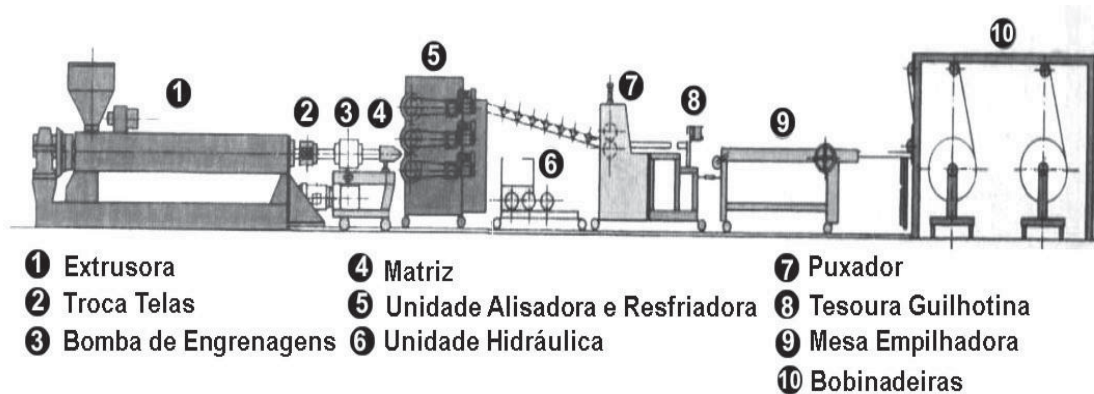


Figura 6 - Imagem ilustrativa do processo de extrusão plana.<sup>12</sup>

Em uma extrusão plana o material passa por uma rosca de plastificação, também conhecida como extrusora (1) e por filtros de limpeza (2). Após ser impulsionado pelas bombas de engrenagens (3) o material plastificado atravessa a matriz da extrusora (4) onde, em seguida, é transportado entre as calandras refrigeradas (5). A partir deste momento já terá a forma de filme, que será puxado através de uma unidade hidráulica (6) e dos rolos puxadores (7) para, posteriormente, ser cortado (8) e empilhado (9), caso seja comercializado em chapas, ou bobinado (10), se for vendido em bobinas.

“Coextrusão, é um método de adesão de diversas camadas durante a extrusão”.<sup>11</sup> A coextrusão desenvolveu-se, inicialmente, em pequenos nichos de mercado, tais como filmes com barreira a oxigênio. Assim, com apenas um processamento e a um custo mais baixo, era possível substituir a laminação de filmes de polietileno com folhas de alumínio ou com outros materiais de barreira.<sup>11</sup>

Muitos produtos necessitam de propriedades de vedação (barreira) à umidade, CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), ou a O<sub>2</sub> (gás oxigênio), combinadas

com boa resistência ao impacto e à tração e, ainda, bom aspecto visual. Assim, quando não se encontra uma resina que confira ao filme todos os requisitos do gênero e que seja economicamente viável, passa-se a produzir filmes com mais de uma camada pelo processo conhecido como coextrusão. O crescimento deste tipo de processo vem sendo muito grande nos últimos anos, principalmente no ramo de embalagens.<sup>11</sup>

De forma geral, as camadas podem ser classificadas em:

a - Camadas de acabamento: geralmente externas, devem proporcionar características como brilho, transparência, capacidade de impressão ou capacidade de soldagem;<sup>13</sup>

b - Camadas de estrutura: devem possuir boas propriedades mecânicas, como resistência ao impacto, resistência à tração, além de características especiais, como, por exemplo, capacidade de encolhimento (filmes encolhíveis);<sup>13</sup>

c - Camadas de barreira: normalmente servem como barreira, ou seja, diminuem a permeabilidade do filme à umidade, oxigênio, gás carbônico e outros gases, os materiais mais empregados como barreira são o EVOH [poli(etileno-co-álcool vinílico)], PA [poliamida], PET [politereftalato de etileno] e PVDC [poli-cloreto de vinilideno];<sup>13</sup>

d - Camadas de adesão: como nem todos os materiais usados em camadas estruturais são compatíveis com alguns materiais usados em camadas de função, utiliza-se entre os dois uma camada de material que proporcione excelente adesão com ambos.<sup>13</sup>

Muitos filmes coextrusados apresentam camadas que executam mais de uma destas funções, graças às propriedades dos materiais que as compõem. O material de cada camada pode ser um homopolímero, um copolímero ou mesmo uma blenda. Os equipamentos pós extrusão, tais como máquinas termoformadoras, embalagem a vácuo e máquinas de selagem, são os mesmos utilizados na obtenção de filmes monocamada simples ou duplos. A diferença é que se utiliza uma extrusora específica para



cada tipo de matéria-prima e uma matriz com canais internos que conectam as extrusoras à saída da fiação, formando o filme multicamadas.<sup>13</sup>

Os recentes avanços na tecnologia dos equipamentos utilizados no processamento de polímeros, a introdução de novos polímeros, e o desenvolvimento de novos mercados de aplicação, atualmente torna mais atraente a utilização de filmes coextrusados. Para permanecer competitivo dentro desses mercados, torna-se imprescindível desenvolver novas técnicas e o conhecimento adequado para tirar o máximo proveito dos polímeros.<sup>13</sup>

## 2.3 PROCESSO DE TERMOFORMAGEM DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

No processo de termoformagem para embalagens alimentícias, conforme observado na Figura 7, é utilizado uma bobina de filme fundo que é puxado até uma estação de termoformação, onde é aplicado temperatura e vácuo, através de um molde, por um determinado tempo, até obtenção do formato do molde. Após o filme termoformado, o mesmo é abastecido com o produto e, posteriormente, fechado com o filme tampa que é desenrolado por cima do produto e, conseqüentemente do filme fundo, selado com uma barra aquecida, na estação de selagem. Na seqüência, as embalagens são separadas através de cortes transversais e longitudinais.



Figura 7 - Máquina de termoformagem *form fill seal*<sup>14</sup>

Métodos mais sofisticados de embalagens estão se tornando a cada dia mais importantes para garantir uma extensão da vida útil de produtos alimentícios e melhorar sua apresentação no ponto de venda.<sup>15</sup> Para isso foram desenvolvidas tecnologias onde a embalagem é evacuada, o ar é substituído pela mistura gasosa desejada e, simultaneamente, a embalagem é termossoldada. Essa etapa de evacuação e injeção de gases é o fator limitante da velocidade de produção dessas máquinas automáticas. Este processo, denominado como atmosfera modificada (AM ou ATM) também apresenta como dificuldades no acondicionamento do produto, como garantir a retenção da mistura gasosa dentro da embalagem por períodos suficientemente longos, para proporcionar um aumento da vida útil significativo e confiável. A Figura 8 mostra as diferentes formas de embalagens, incluindo a embalagem em atmosfera modificada.

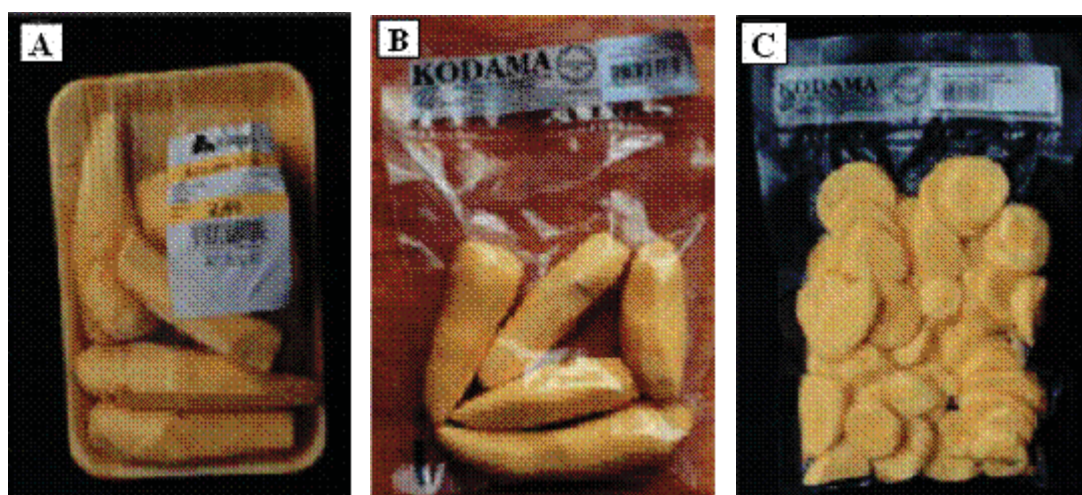


Figura 8 - Raízes de mandioquinha-salsa minimamente processada: (A) raízes descascadas envoltas em filme de PVC; (B) raízes inteiras descascadas embaladas a vácuo em plástico de tripla camada; (C) produto minimamente processado na forma de rodela embaladas a vácuo.<sup>15</sup>

Embora o sistema de bandejas semi-rígidas seja menos versátil, ele permite maior eficiência na substituição da atmosfera do espaço-livre da embalagem, como também, a obtenção de boas soldagens, herméticas e mais homogêneas, entre a tampa e a bandeja, conforme visualização na Figura 9.



Figura 9 – Imagem de alimento embalado no processo ATM com filme semi-rígido. <sup>16</sup>

Embalagens que buscam acomodação logística e aspecto visual impactante são produzidas com filmes semi-rígidos, para dar uma facilidade de colocação em gôndolas e até mesmo caixas transportadoras, utiliza-se o PET para 80% da estrutura. Este material também apresenta excelente brilho e barreira a oxigênio. Já os 20% restante são feitos com PEBD para dar boa selagem e barreira a vapor d'água.

## 2.4 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET

O poli(tereftalato de etileno) - PET é hoje uma resina muito popular como material de embalagem, especialmente no segmento das embalagens rígidas (garrafas e frascos) e de filmes biorientados. Isso se deve às suas excelentes propriedades, da elevada resistência mecânica, aparência nobre (brilho e transparência), barreira a gases, entre outras. <sup>10</sup>

A aplicação do PET na área de embalagem é ampla, incluindo filmes biorientados para embalagens flexíveis laminadas, garrafas obtidas por injeção/sopro com biorientação para bebidas carbonatadas, água mineral, óleo comestível, sucos, molhos e outros frascos, também obtidos por injeção/sopro para produtos farmacêuticos, berços e *blisters* transparentes e mesmo, bandejas de alta estabilidade térmica para uso em fornos convencionais e em fornos de microondas (*dual ovenable trays*), entre outras.



Inicialmente o PET era obtido apenas a partir do éster do ácido tereftálico, o dimetil tereftalato – DMT, devido à dificuldade de obtenção do ácido tereftálico com a pureza suficiente para a aplicação. Esta reação é conhecida como transesterificação e, ainda hoje, é uma das rotas utilizadas para a síntese do PET.<sup>10</sup>

O PET é um polímero de condensação, formado pela reação do ácido tereftálico e o etilenoglicol (Figura 10). Por sua vez, o ácido tereftálico é obtido pela oxidação do p-xileno, enquanto o etilenoglicol é sintetizado a partir do eteno, sendo ambos produtos da indústria petroquímica.<sup>9</sup>

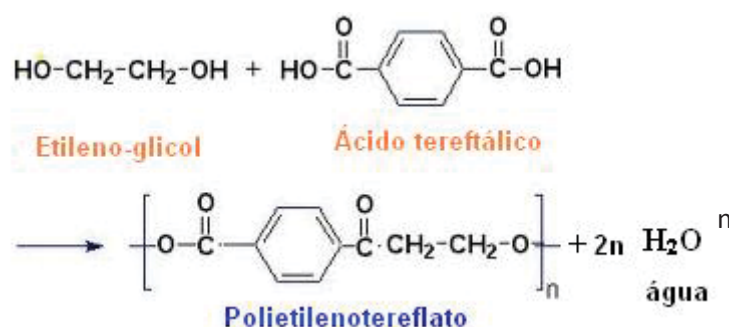


Figura 10 – Reação de formação do PET.<sup>10</sup>

Ao se utilizar uma embalagem a característica mais desejada é que ela seja a mais impermeável possível. Essa impermeabilidade é uma das condições requeridas para a manutenção das propriedades originais do produto embalado com o avanço do tempo.<sup>10</sup>

Mesmo apresentando apenas 3% do total do mercado de plásticos, ou seja, 10% do mercado de plásticos destinados ao setor de embalagens, as embalagens de PET constituem o centro da atenção dos recicladores. Entre os fatores que cooperam para este quadro estão: o custo relativamente alto da resina virgem, a alta competitividade de seus processos de reciclagem mecânica, e o alto valor agregado do reciclado, cujo desempenho, dependendo da tecnologia aplicada, pode ser similar ao do polímero virgem.

## 2.5 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE – PEBD

O polietileno de baixa densidade – PEBD foi o precursor da família das poliolefinas, tendo sido obtido acidentalmente durante uma experiência do Dr. A. Michels, da ICI (*Imperial Chemical Industrial Ltd.*), em 1933, quando pressurizava uma bomba a 3.000 atm e ocorreu um vazamento. Tentando retornar à pressão original ele adicionou mais etileno ao sistema e notou a presença de um pó (polietileno). Foi constatado, posteriormente, que o oxigênio havia catalisado a reação.<sup>10</sup>

Os polietilenos podem ser lineares ou ramificados, homo ou copolímeros. A estrutura básica do polietileno é  $(-CH_2-)$ , com ramificações, ou cadeias laterais, em maior ou menor quantidade. O grau de ramificações e o comprimento destas cadeias laterais exercem influência considerável sobre as características do material, uma vez que são obstáculos à formação de cristais. Quanto menor o grau de ramificação das cadeias poliméricas, maior a cristalização e, conseqüentemente, maior a densidade. O comprimento, a quantidade e o grau de ramificação dependem do processo de polimerização e do comonômero utilizado.<sup>10</sup>

O polietileno de baixa densidade – PEBD é obtido em condições de alta pressão e alta temperatura por um processo de polimerização por radicais livres. A polimerização aleatória do etileno nessas condições produz um polímero ramificado que, na realidade, é uma mistura de moléculas longas, de cadeia principal de diferentes tamanhos, com ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias. Estes polietilenos ramificados têm menor cristalinidade (entre 40 a 60%) e densidade variando de 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.<sup>10</sup>

O PEBD (conforme Figura 11) está entre os polímeros mais utilizados na fabricação de filmes extrusados, o qual, na forma de filme, possui boas propriedades ópticas e boa processabilidade, porém, baixa resistência mecânica.<sup>18</sup>

O PEBD é um polímero parcialmente cristalino (50-60%), cuja temperatura de fusão está entre 110 a 115°C. Este polietileno contém cadeias ramificadas, sendo que estas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. A presença de ramificações

determina o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta os parâmetros cristalográficos tais como o tamanho dos cristalitos.<sup>19</sup>

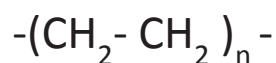


Figura 11- Estrutura genérica do polietileno.<sup>19</sup>

Além do PEBD também são utilizados em embalagens alimentícias polietilenos lineares (PEBDL), porém, se comparados aos de baixa densidade, este polímero apresenta uma distribuição de peso molecular mais estreita, o que determina diferenças em propriedades reológicas (maior viscosidade e baixa resistência ao fundido) que levam à maior dificuldade na extrusão dos filmes. Os polietilenos lineares convencionais, devido à maior cristalinidade, apresentam maior rigidez, menor transparência e maior temperatura de fusão que os polietilenos ramificados. Por outro lado, têm maior resistência à tração, maior alongamento, maior resistência à perfuração, maior resistência ao impacto e ao rasgamento, melhor resistência a baixas temperaturas e melhor resistência a termossoldagem a quente (*hot tack*). É muito comum a utilização de filmes a base de blendas PEBD e PEBDL, em diferentes proporções, para aliar as boas propriedades mecânicas dos polietilenos lineares às boas características de processamento e melhor transparência, do PEBD convencional.<sup>10</sup>

## 2.6 COPOLÍMEROS DE ETILENO E ÁLCOOL VINÍLICO – EVOH

O copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) foi introduzido comercialmente na década de 70 no Japão e, seu uso se expandiu rapidamente nas aplicações de embalagens onde a barreira ao oxigênio é requerida pelo produto. Também apresenta alta barreira a gases e aromas, e se aplica, principalmente, a embalagens que visam não permitir a entrada do oxigênio em seu interior, como as embalagens a vácuo ou inertizadas. Nas embalagens com atmosfera modificada, o EVOH é utilizado para manter o gás carbônico e os outros gases desejados ao redor do produto.<sup>10</sup>

O EVOH tem sido muito utilizado na indústria de embalagem alimentícia em virtude de apresentar boa processabilidade e excelentes propriedades de barreira a gases. Para minimizar a absorção da mistura, é

usualmente combinado com poliolefinas na forma de filmes coextrusados, ao mesmo tempo em que melhora a relação de propriedades e custos envolvidos.<sup>10</sup>

Os copolímeros de etileno e álcool vinílico (EVOH) são uma família de materiais semicristalinos. Suas propriedades de barreira são utilizadas em estruturas de embalagens alimentícias, porém podem ser comprometidas por sua termoformabilidade difícil, especialmente quando usados para moldes profundos ou se altas velocidades são requeridas<sup>20</sup>. Os grupos hidroxilas do EVOH tornam o polímero hidrofílico e a presença de água reduz suas propriedades de barreira ao oxigênio.<sup>10</sup>

O EVOH é produzido pela hidrólise controlada do copolímero de etileno e de acetato de vinila (EVA), transformando o grupo acetato de vinila em álcool vinílico, conforme Figura 12. Os grupos - OH, altamente polares, aumentam as forças intermoleculares de ligações de hidrogênio, enquanto os grupos etilenos mantêm a mobilidade das moléculas.<sup>20</sup>

Visto que o EVOH é um copolímero polar e as poliolefinas são apolares, a adesão entre estas duas camadas deverá ser feita com um adesivo, mesmo em filmes coextrusados.<sup>10</sup>

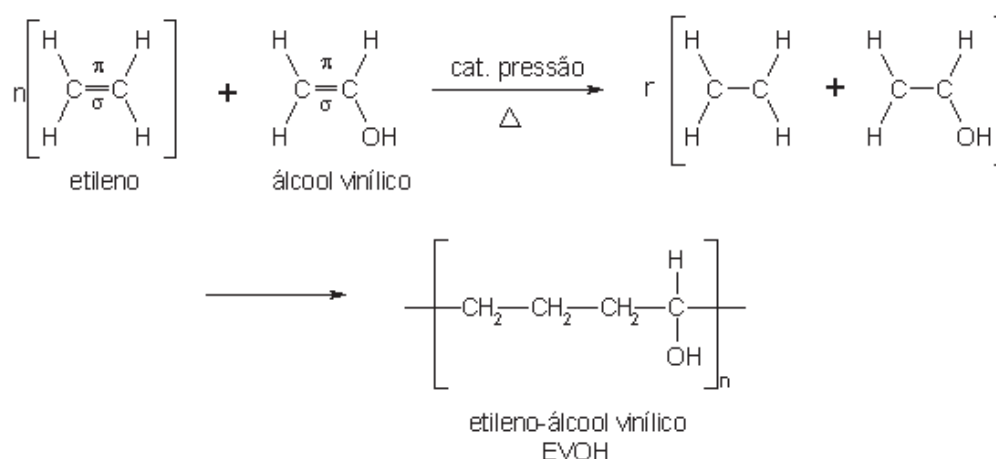


Figura 12 – Reação de transformação do EVA em EVOH.<sup>10</sup>

## 2.7 ADESIVOS

Os adesivos podem ser definidos como quaisquer substâncias capazes de unir dois materiais (papel, vidro, plástico, cerâmica ou qualquer

combinação destes materiais). O principal mecanismo envolvido na união de dois plásticos constitui-se nas forças intermoleculares, incluindo as forças de dispersão e as ligações de hidrogênio.<sup>10</sup>

No caso de materiais incompatíveis é usado, no processo de coextrusão, um adesivo especial (conhecido como adesivo de co-extrusão) para evitar a delaminação das camadas.<sup>11</sup>

Quando um adesivo é usado para unir superfícies, ele deve:

a) aderir a superfície de cada aderendo ou substrato (força de ligação adesiva).

b) apresentar uma força de atração interna de suas moléculas, grande o suficiente para atender aos requisitos da aplicação (força de aplicação coesiva).

Assim, quando dois substratos são unidos por um adesivo, tem-se uma estrutura formada por cinco regiões distintas: substrato 1/ interface entre o substrato 1 e o adesivo/ adesivo/ interface entre o substrato 2 e o adesivo/ substrato 2.<sup>10</sup>

Os adesivos ocupam as camadas intermediárias das estruturas multicamadas, sendo que são constituídos de polímeros com grande compatibilidade, em termos de adesão, com as camadas que os cercam (substratos), e são normalmente desenvolvidos com agentes compatibilizantes à base de anidrido maleico.<sup>21</sup>

Portanto, as forças adesivas determinam a força de ligação adesiva nas interfaces, enquanto as forças coesivas determinam a força coesiva do adesivo e dos substratos que estão sendo unidos. A manutenção e o desempenho da estrutura como um todo depende de todas estas forças. Para se obter o máximo de adesão, a força de ligação adesiva entre o adesivo e o substrato deve ser maior do que a força de ligação coesiva do adesivo.<sup>10</sup>

As forças adesivas são formadas por atrações entre moléculas vizinhas e, assim, requerem uma distância de 3 a 5 Å para ter uma força razoável. Sendo assim, as moléculas vizinhas presentes na região de

interface substrato/ adesivo devem estar muito próximas para que a adesão ocorra. Isto tem uma implicação prática importante: o adesivo, no momento da aplicação, deve ser capaz de “molhar” completamente a superfície do substrato e deve ter uma viscosidade baixa o suficiente para fluir e preencher todas as irregularidades da superfície do substrato, a fim que a aplicação do adesivo e substrato seja em escala molecular. <sup>10</sup>

Os adesivos podem ser classificados de várias formas: método de solidificação, tipo de polímero, tipo de solvente ou categoria de aplicação. Uma classificação comum consiste em: reativo, os de colagem a quente, denominados *hot melt*, base solvente e base água. Outra classificação considera dois grupos: natural e sintético. A maioria dos adesivos naturais é à base de água, enquanto os adesivos sintéticos aparecem em todas as categorias. Categorias adicionais de adesivos incluem: sensível a pressão e de selagem a frio (*cold – seal*). <sup>10</sup>

Para o processo de coextrusão são utilizados adesivos *hot melt*, onde os mesmos são 100% sólidos e aplicados acima da temperatura de fusão. Com o resfriamento, o polímero fundido retorna ao estado sólido, fornecendo uma boa força coesiva à ligação. Normalmente são formulados com um polímero base, como o EVA. Os antioxidantes são componentes importantes das formulações, uma vez que o adesivo é aplicado quente e está sujeito à oxidação. Outros aditivos como fortalecedores de adesão e compatibilizantes do tipo anidrido maleico também são empregados. <sup>10</sup>

### 2.7.1 Copolímero de Acetato de Vinila – EVA

Os copolímeros de etileno acetato de vinila, cujos monômeros estão representados na Figura 13, quando aplicados em estruturas flexíveis, apresentam teor de acetato de vinila (AV) entre 3 e 12% e têm flexibilidade similar ao policloreto de vinila – PVC plastificado. São resistentes e têm boa flexibilidade a baixas temperaturas. Copolímeros com teor de acetato de vinila acima de 12% são utilizados em outras aplicações, como por exemplo, na formulação de adesivos. <sup>22</sup>

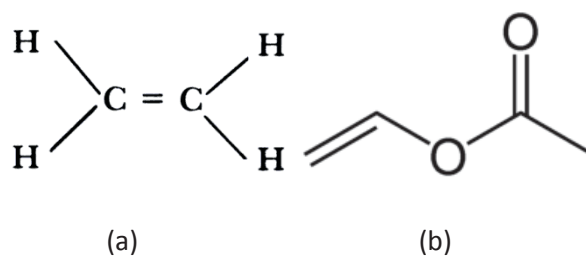


Figura 13 - Representação da estrutura dos monômeros do copolímero EVA - (a) eteno e (b) vinil acetato. <sup>10</sup>

Os grupos laterais das cadeias do EVA, originários de moléculas do etileno de vinila são polares, o que leva à redução na cristalinidade e, conseqüentemente, aumento na flexibilidade com a ampliação da faixa de selagem. A presença do átomo de oxigênio no etileno de vinila causa aumento na densidade do polímero devido interação polar e formação de ligações de hidrogênio. <sup>10</sup>

O aumento da polaridade pelo aumento no teor de acetato de vinila acarreta melhoria nas propriedades de adesão e resistência da termossoldagem ainda quente (*hot tack*). O aumento de peso molecular do polímero leva a um aumento na viscosidade, tenacidade, resistência da termossoldagem à tração, *hot tack* e flexibilidade. <sup>10</sup>

Devido às propriedades de adesão e de selagem, o EVA é utilizado em revestimentos ou como camada interna em estruturas coextrusadas. <sup>10</sup>

### 2.7.2 Agente Compatibilizante Anidrido Maleico – AM

O anidrido maleico (AM), observado na Figura 14 é amplamente usado para a modificação de materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar as propriedades físicas e a compatibilidade de misturas poliméricas em geral. <sup>23</sup>

As poliolefinas modificadas com anidrido maleico são a classe mais conhecida e importante de poliolefinas funcionalizadas em aplicações comerciais devido a sua combinação única de baixo custo, alta atividade e boa processabilidade. Estas são em geral a melhor combinação de materiais para se otimizar e melhorar propriedades de compatibilidade, adesão e impressão de poliolefinas. <sup>23</sup>

Tomando por base sua estrutura, o PET é capaz de reagir quimicamente ou ligar-se por interações específicas, como ligações de hidrogênio com polímeros polares. Muitos estudos como os apresentados por *Rossini L. R.* <sup>24</sup>, têm sido feitos para compatibilizar blendas de PET e polímeros apolares, como o polipropileno (PP), utilizando elastômeros, EVA, poli(etileno-co-ácido acrílico) EAA, EMA ou copolímeros grafitizados. Observam-se melhoras na morfologia e nas propriedades mecânicas das misturas quando estes agentes interfaciais são utilizados. <sup>24</sup>

Estudos permitiram verificar que blendas de polipropileno e PET sem agentes compatibilizantes exibem interações fracas entre fases, logo, com propriedades mecânicas inferiores àsquelas do PP e do PET separadamente. A adição de PP grafitizado com anidrido maleico ou ácido acrílico às blendas de PP/PET mostrou a aplicação adequada do PP modificado em compatibilizar estes sistemas, pela redução do tamanho da partícula da fase dispersa. <sup>24</sup>

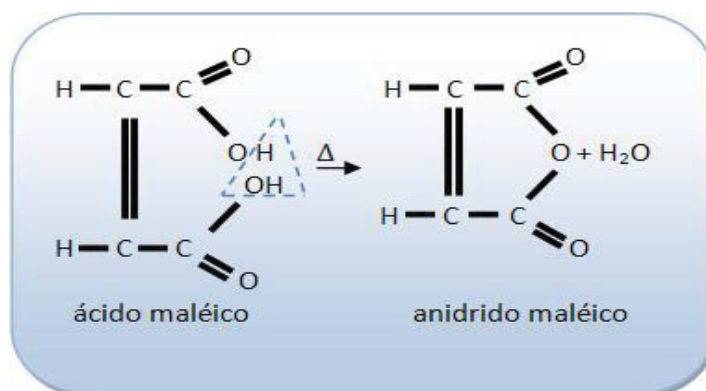


Figura 14 - Transformação do ácido maleico em anidrido maleico. <sup>10</sup>

### 2.7.3 Copolímeros de etileno e metilacrilato (EAMA ou EMA)

Os adesivos acrílicos são usados para juntar diversos materiais como termoplásticos, couros, tecidos e, em alguns casos, folhas de metal. Os monômeros mais empregados na produção de adesivos são o acrilato de metila e o acrilato de etila, ácido metacrílico, ácido acrílico, acrilamida e acrilonitrila. Os polímeros e copolímeros são solúveis em solventes orgânicos e em seus próprios monômeros. A primeira geração de adesivos acrílicos consistia de uma solução de um polímero, em geral uma borracha, em



monômeros metacrílicos e envolvia a polimerização desses monômeros na presença de uma resina de reforço. Os compostos novos, conhecidos como adesivos reativos ou adesivos acrílicos de segunda geração, são baseados em uma combinação de diferentes modificações dos polímeros acrílicos e um ativador de superfície. A modificação do polímero reforça e fortalece a ligação, além de proporcionar um local quimicamente reativo, que atua como um catalisador na presença de ativadores especiais. A adesão ocorre quando os monômeros e ativadores polimerizam via radical livre, modificando o polímero na linha de adesão.

Copolímeros com propriedades elastoméricas semelhante ao EVA são formados pela associação dos monômeros de etileno e metilacrilato. Na Figura 15 tem-se uma representação da estrutura química do EMA.<sup>25</sup>

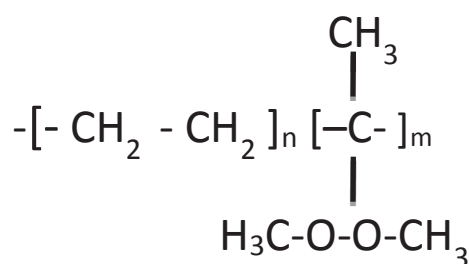


Figura 15 - Estrutura do adesivo de base EMA.<sup>25</sup>

## 2.8 DELAMINAÇÃO DA EMBALAGEM

Embalagens com delaminação foram a principal motivação deste estudo. A Figura 16 e Figura 17 são exemplos da criticidade do problema encontrado na embalagem que estava à venda para o consumidor.



Figura 16 - Separação do fundo e da tampa, estrutura PET/PEBD. <sup>5</sup>



Figura 17 – Delaminação do fundo e da tampa contendo produto *Capelletti*. <sup>5</sup>

A delaminação da embalagem ocorre entre a camada do PET e PEBD, ou seja, havendo a separação do PET da estrutura de adesivo/PEBD. Desta forma esta delaminação se dá na região polar do material, conforme verifica-se na Figura 18.

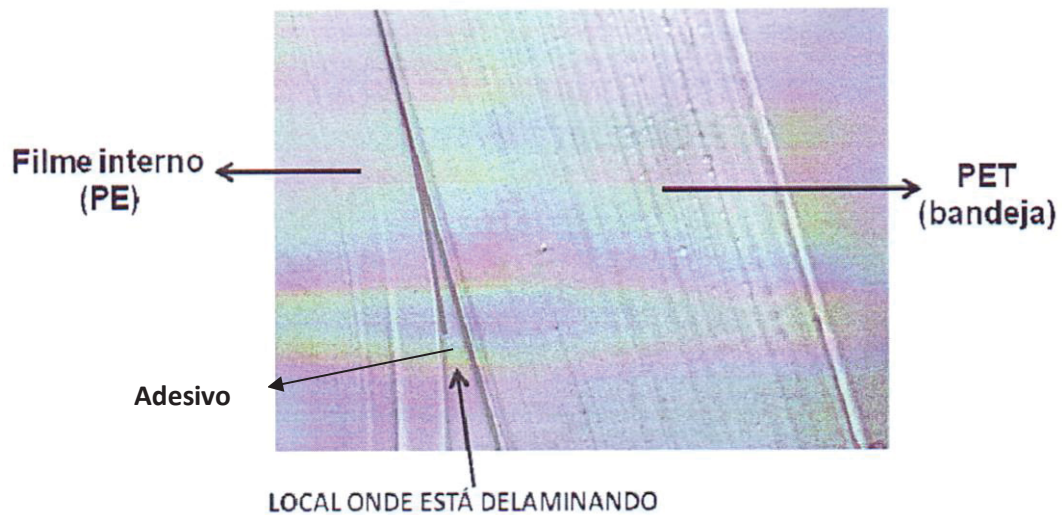


Figura 18 – Delaminação da estrutura de uma embalagem de PET/PEBD.<sup>5</sup>

No momento do recebimento das embalagens com problemas de delaminação, detecta-se que aquelas que possuem alimentos apresentam, em geral, maior área delaminada do que as que não foram embaladas com o produto. Porém, ao se analisar as contra provas dos filmes produzidos pela indústria, constata-se que as mesmas também apresentam problemas que não são observados no momento da extrusão, visualizado na Figura 19, sendo que estes foram identificados após 20 dias de fabricação.<sup>5</sup>

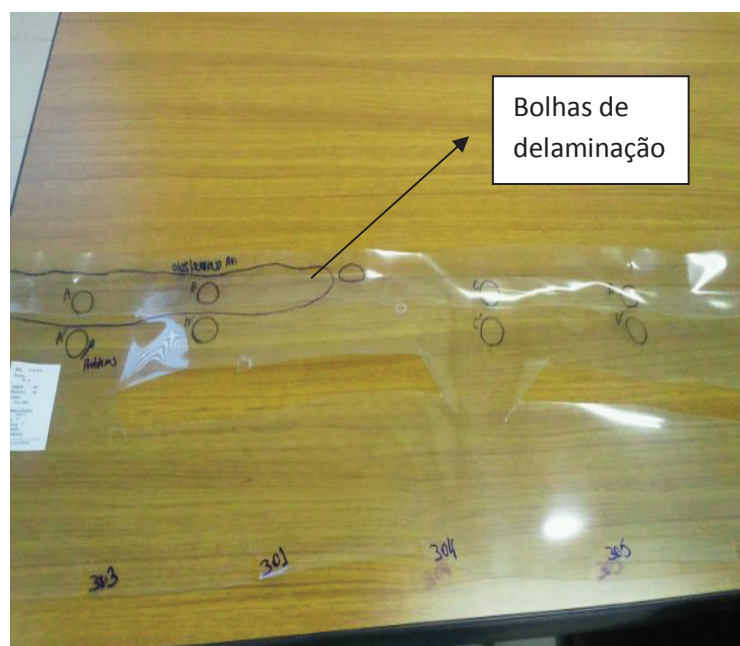


Figura 19 – Contra prova apresentando a separação do filme de PET do adesivo e PEBD evidenciadas através de bolhas na área de selagem.<sup>5</sup>

A partir dos problemas iniciais de delaminação foram produzidas amostras e realizados vários ensaios a fim de definir a causa do problema. Estudo das interfaces do material coextrusado, assim como das matérias primas constituintes da extrusão são importantes para verificação do processo de degradação do adesivo.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS

Após análise das embalagens com problemas detectou-se que haviam sido produzidos filmes de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD que apresentaram delaminação. Uma das variáveis registradas se dava pela diferença dos adesivos utilizados, os quais possuíam adesivos de base PEBD e EMA.

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas as matérias primas para coextrusão das amostras, descritas na Tabela 5 abaixo, tendo como variação de fabricação somente a alteração dos adesivos.

Tabela 5 – Matérias Primas Utilizadas no Processo de Fabricação

<b>Matérias Primas</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Índice de Fluidez (g/ 10 min)</b>	<b>Índice de Viscosidade (dl/ g)</b>	<b>% Etileno</b>	<b>% Anidrido Maleico</b>
Adesivo base PEBD	Mitsui	2,6	-	-	Não informada
Adesivo base EMA	Arkema	7,0 – 9,0	-	-	0,2 – 0,4
Adesivo base EVA	DuPont	5,7	-	-	0,12
PET – Jade CZ302	Jiangsu	-	0,80	-	-
PEBD - 722	Dow	8,0	-	-	-
EVOH – 171B	Eval	1,6	-	38	-
Antiblocking PET S479	Sukano	-	0,80	-	-
Antiblocking PEBD VNG 8041	Clariant	8,0	-	-	-

Fonte: Data Sheet Fabricante<sup>26-33</sup>

As matérias primas informadas acima foram processadas conforme descritas no item 3.2.

### 3.2 EQUIPAMENTOS

Todas as amostras foram obtidas em uma extrusora plana marca *SML*, mono rosca, com 4 extrusoras de alimentação, com capacidade de 400 a 700 kg/h e constituída de um secador *Motan* e sistema de refrigeração com *Shiller*. As temperaturas das extrusoras foram de 255°C, 255°, 235°C, 255°C e as temperaturas do *feedblock* e da fieira foram de 255°C. A Figura 20 ilustra a extrusora em que foram fabricadas as amostras.



Figura 20 - Imagem da extrusora plana. <sup>34</sup>

O processo de fabricação consistiu na alimentação das matérias primas em silos, que alimentaram posteriormente as extrusoras, conforme ilustrado na Figura 21. O PET foi a única matéria prima constituinte deste produto que necessita uma pré secagem a 155°C, por no mínimo 3 h.



Figura 21 - Imagem dos silos de armazenamento de matérias primas. <sup>34</sup>

Em uma etapa posterior o material acondicionado nos silos foi enviado para uma rosca de plastificação, conforme mostra a Figura 22, onde o mesmo foi aquecido e empurrado, através de uma pressão exercida pela



rosca, para o *feedblock*. Este equipamento faz com que as matérias primas plastificadas formem as camadas do filme, acomodando uma matéria prima sobre a outra em formato de “sanduíche”.



Figura 22 - Imagem da rosca de alimentação da extrusora. <sup>34</sup>

Na sequência o filme coextrusado passou por um lábio de fieira, conforme é apresentado na Figura 23, e em seguida foi resfriado em calandras, ilustradas na Figura 24, as quais deram o aspecto final do material.

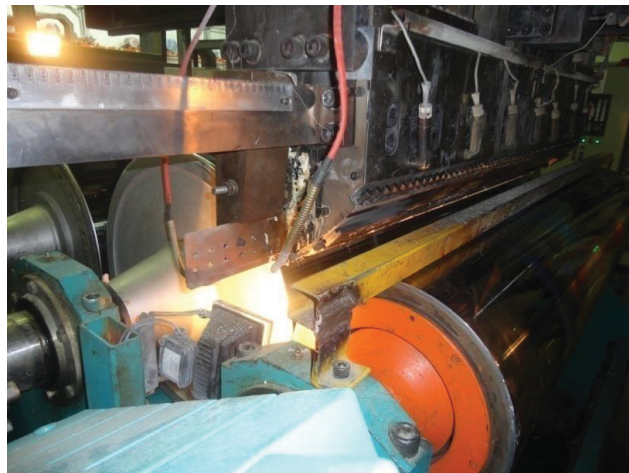


Figura 23 - Imagem da fieira de extrusão. <sup>34</sup>



Figura 24 - Imagem das calandras refrigeradas. <sup>34</sup>

Em uma etapa final, o filme já produzido, foi puxado através de rolos puxadores e, enrolado em forma de bobinas conforme ilustrado na Figura 25.



Figura 25 - Imagem dos rolos puxadores. <sup>34</sup>

Na Figura 26 visualiza-se a bobina sendo enrolada nos tubetes e desta forma pronta para utilização.





Figura 26 – Bobinadores com o filme extrusado. <sup>34</sup>

Foram produzidas 3 amostras de filme de PET/adesivo/PEBD e PET/adesivo/EVOH/adesivo/PEBD, de 350  $\mu\text{m}$  de espessura, com larguras de 460 mm. Para a fabricação foram usados *PET CZ 302*, *PEBD 722*, *EVOH H171B*, *Antiblocking PET (AB) S479*, *Antiblocking PEBD (AB) VNG 8041* e adesivos *Bynel 3860*, *Lotader 4603* e *Admer 1955*.

No processamento do material foram utilizadas quatro extrusoras denominadas A, B, C e D, que podem ser melhores visualizadas nas Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6 – Extrusoras e Matérias Primas Constituintes Para o Filme de PET/PEBD

Extrusora A (85%)	Extrusora B (7%)	Extrusora C (5%)	Extrusora D (3%)
PET virgem – 99%	PEBD – 100%	Adesivo – 100%	PEBD – 98%
AB PET – 1%			AB PEBD – 2%

Tabela 7 - Extrusoras e Matérias Primas Constituintes Para o Filme de PET/EVOH/PEBD

Extrusora A (85%)	Extrusora B (7%)	Extrusora C (5%)	Extrusora D (3%)
PET virgem – 99%	PEBD – 98%	Adesivo – 100%	EVOH – 100%
AB PET – 1%	AB PEBD – 2%		

A extrusora A foi abastecida com PET, a uma temperatura de processamento de 255°C; a extrusora B alimentada com PEBD nesta mesma temperatura; a extrusora C com o adesivo a uma temperatura de 235°C e a extrusora D foi abastecida com EVOH a 255°C (quando o produto a ser produzido necessitar de barreira ao oxigênio). Quando se extrusou o material sem o EVOH a extrusora D foi abastecida com PEBD, uma vez que não há como desligá-la neste processo. Todo material passou por uma rosca de alimentação, após pelo *feedblock* e, em seguida, passou por uma fieira e posterior calandragem.

### 3.3 ENSAIOS REALIZADOS

Para avaliação das amostras fabricadas, tanto da interface, quanto das matérias primas constituintes da estrutura, foram realizados ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termodinâmica Mecânica (DMTA) das matérias primas base, além de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), força de adesão e microscopia óptica nos filmes produzidos.

#### 3.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

Para avaliação das temperaturas de transição vítrea e de fusão dos materiais presentes no filme, foi realizada análise por DSC no laboratório do Lactec, seguindo a norma técnica *ASTM D 3418*.<sup>35</sup> Foi utilizado o calorímetro

exploratório diferencial, fabricado pela *Netzsch*, modelo DSC 204 F1, nas seguintes condições: taxa de aquecimento de 10°C/min, faixa de temperatura de 20 a 300°C , atmosfera de nitrogênio.

### **3.3.2 Análise Termodinâmica Mecânica – DMTA**

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termodinâmico-mecânica (DMTA) foi utilizada para obter as temperaturas das relaxações moleculares dos polímeros avaliados.<sup>36</sup>

Para este ensaio seguiu-se a referência *ASTM E1640*.<sup>37</sup> O equipamento utilizado no ensaio foi o analisador dinâmico-mecânico módulo de penetração, fabricante *Netzsch*, modelo 242 com as seguintes condições de ensaio: Frequência: 50 Hz; Faixa de temperatura: -150°C a 75°C; e -20 A 145°C; Taxa de aquecimento 3°C/min; Atmosfera do forno com fluxo de nitrogênio 50 mL/ min.

### **3.3.3 Microscopia Óptica**

Para verificação das espessuras de cada camada do filme extrusado foi realizado o ensaio de microscopia óptica.

Estas análises foram realizadas no laboratório da fabricante do filme, *Evertis Brasil Plásticos S/A*. Para verificação da espessura de cada camada dos produtos coextrusados foram utilizados corpos de prova de, aproximadamente, 20 mm<sup>2</sup>, verificados em Microscópio *NIKON* (Figura 27), modelo Eclipse E 400, ocular com régua graduada e objetiva de 10x, 20x e 40x.

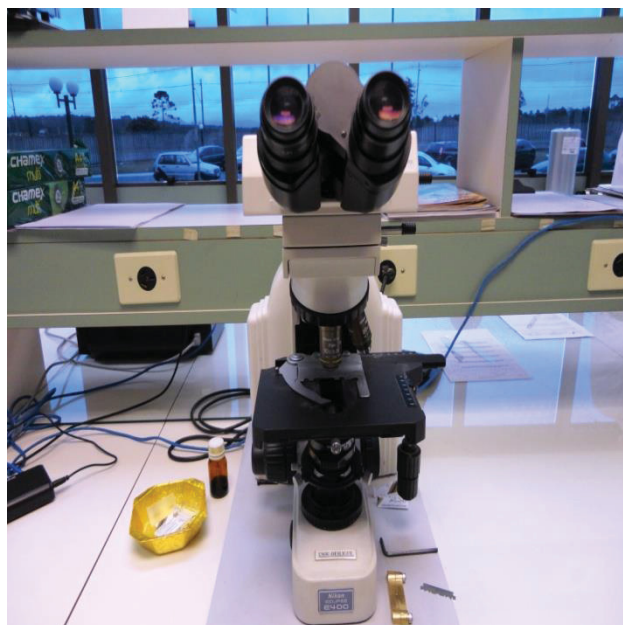


Figura 27 – Microscópio óptico utilizado para análise de espessuras de camadas dos filmes extrusados. <sup>34</sup>

As análises de espessuras de camadas consistem no corte de pontos do filme, distribuídos igualmente na largura, e inseridos em um suporte, onde serão visualizadas no microscópio e mensuradas através de uma escala graduada, adaptada na ocular do equipamento. Foram retiradas amostras de 4 pontos e quantificadas as espessuras de cada estrutura componente do filme produzido, conforme ilustrado na Figura 28.

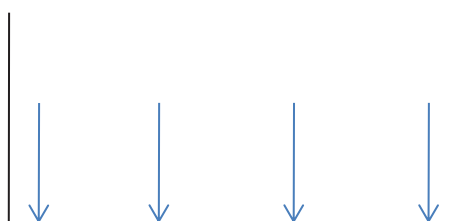


Figura 28 – Esquema dos pontos analisados de espessuras das camadas dos filmes produzidos. <sup>34</sup>

### 3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi realizado com microscópio eletrônico de varredura marca *Tescan*, modelo VEGA 3. As amostras foram cortadas com bisturi e a imagem foi feita da região do corte.

Para obtenção das imagens as amostras foram metalizadas com ouro, feixe de energia de 20 kV, vácuo da câmara  $< 1,7 \times 10^{-1}$  Pa, vácuo da coluna  $< 7,5 \times 10^{-2}$  Pa e utilizado detector SE (elétron secundário).

### 3.3.5 Força de Adesão

Testes de forças de adesão foram realizados para comparar as forças presentes entre as interfaces do filme. As análises foram realizadas conforme norma *ASTM F904-98*<sup>38</sup>, em Máquina Universal de Ensaio – EMIC DL 500, com célula de carga de 50 N. Corpos de prova em forma de tiras de 25 mm de largura por 150 mm de comprimento foram ensaiados à velocidades especificadas de 200, 50, 5 e 2 mm/ min, a fim de estabelecer o método de medição da força de descolagem, por unidade de largura, necessária para separar progressivamente duas camadas do mesmo produto. A força de descolamento é expressa em N/mm<sup>2</sup>.

O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios conforme ilustrado na Figura 29. Foram ensaiados 5 corpos de prova por amostra produzida. As mesmas foram colocadas com a parte do PET, sobre um suporte fixo ao equipamento. A separação das camadas do material foi realizada manualmente. O PEBD e o adesivo foram presos em uma haste, a qual foi movimentada, conforme as condições de velocidades 2, 5, 50 e 200 mm/ min, e serão verificados os resultados das forças de adesão em um programa de computador denominado TESC.



Figura 29 – Máquina utilizada para ensaios de forças de adesão. <sup>34</sup>

### 3.3.6 Condicionamento em Salmoura e Óleo Vegetal

A fim de realizar a simulação de alguns ingredientes, componentes dos alimentos em contato com a embalagem, amostras foram acondicionadas em óleo vegetal e, em solução de salmoura. Foram ensaiados 5 corpos de provas por amostra extrusada, em forma de tiras de 25 mm de largura por 150 mm de comprimento, os quais foram submetidos em solução de salmoura 10% e em óleo vegetal. Estes corpos de prova foram aquecidos em estufa modelo *Venticell 55/300R*, da marca *MMM Medcenter*, durante 24 h a 60°C. Esta temperatura foi cuidadosamente escolhida uma vez o PET apresenta sua transição vítrea aproximadamente em 78°C e o PEBD tem movimentações de cisalhamento lamelar na temperatura de 25°C. Desta forma tem-se uma faixa segura de trabalho para aceleração dos processos de degradação.

As análises adesão foram realizadas conforme item 3.2.5.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como já mencionado no início deste trabalho, os problemas de delaminação causados nas amostras de embalagens para alimentos foram a motivação para o desenvolvimento deste estudo. Nas amostras obtidas foram analisadas as temperaturas de transição vítrea características dos polímeros utilizados para preparação do filme, assim como microscopias ópticas e eletrônica de varredura para verificação das interfaces, e estudos de forças de adesão para melhor avaliar a principal causa do problema. Na sequência serão apresentados os resultados dos ensaios realizados com as discussões.

### 4.1 ANÁLISE TERMODINÂMICA MECÂNICA (DMTA) DAS MATÉRIAS PRIMAS PET E PEBD

No gráfico da Figura 30 observa-se o módulo de perdas em função da temperatura para a amostra de PEBD.

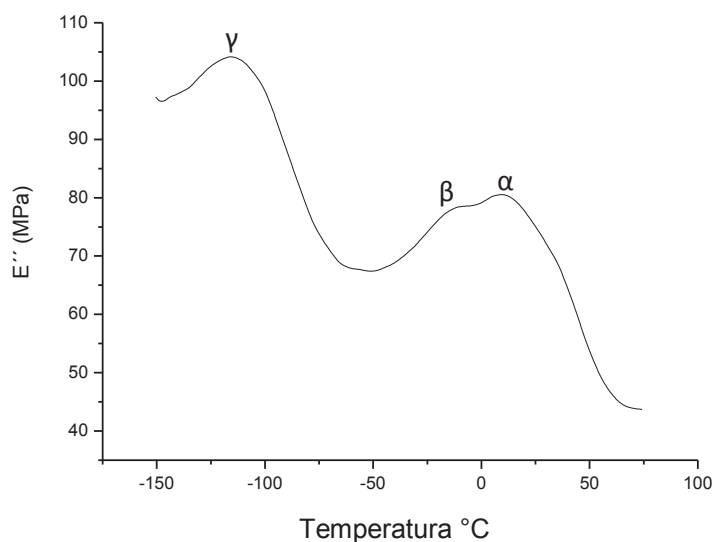


Figura 30 - Módulo de perda obtido para amostra de PEBD. <sup>39</sup>

O PEBD apresentou 3 pontos de relaxação, sendo próximo a -120°C, que se refere a movimentos de curto alcance, a segunda em -10°C associado a movimentação na região amorfa atribuída às ramificações e

moléculas de interligação lamelar e a terceira próxima a 25°C que se refere ao cisalhamento lamelar.<sup>40</sup>

Assim, o PEBD, mesmo em temperatura ambiente, apresentou movimentação da estrutura intermolecular. Esse resultado mostra que o material continua modificando sua morfologia após o filme ser produzido, uma vez que na temperatura de 25 °C este polímero apresenta movimentação molecular. Embora esta movimentação seja lenta, pode contribuir para que o mesmo force a separação das demais camadas do material.

No gráfico ilustrado na Figura 31 observa-se o resultado do módulo de perda para a amostra de PET.

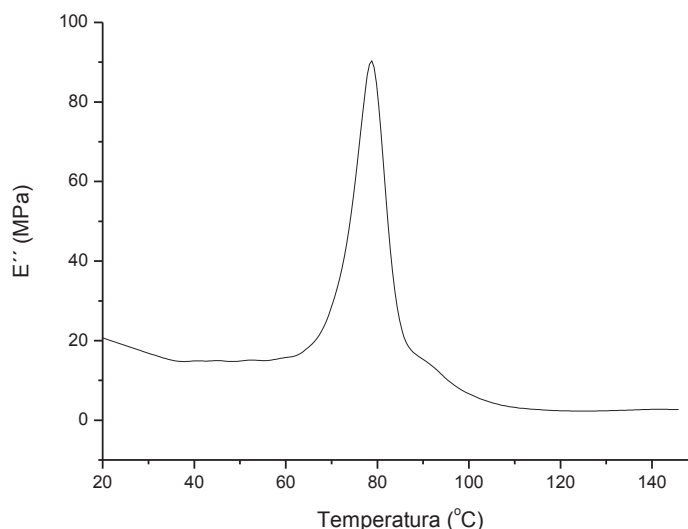


Figura 31 - Módulo de perda obtido para amostra de PET.<sup>39</sup>

Pode-se verificar neste caso o pico de relaxação próximo a 78°C. Este resultado mostra que após o filme extrusado, o mesmo não possui movimentação das cadeias em condições normais de utilização em embalagens, ou seja, não deve apresentar contração ou mudanças morfológicas até atingirem a temperatura dessa transição, que é muito superior a temperatura de aplicação das embalagens prontas, que ficam na faixa de – 10°C a 25°C.



Com uma das transições próxima da temperatura ambiente o PEBD possui tendência maior a mobilidade das cadeias. Um polímero em repouso, nesse caso o filme coextrusado, devido suas tensões internas, apresenta uma força quase nula, somente as tensões intermoleculares, causadas pelas ligações secundárias (*van der Waals* entre PEBD e adesivo), atuam; desta forma, se não houver uma boa ancoragem entre base e substrato, especialmente na fração polar (no caso do PET) irá ocorrer a delaminação, mesmo que o filme não tenha passado pelo processo de termoformagem e acondicionamento dos produtos. Após filme extrusado, e quando submetidos a processo de termoformagem, onde existe a inclusão de temperaturas e pressão, o processo de delaminação pode ser facilitado, pois com a variação dos processos de termoformagem dos clientes, o efeito de relaxação que ocorre devido às tensões internas do polímero, pode ser uma das causas de maior ou menor tempo de delaminação da embalagem.

#### 4.2 ANÁLISE DE DSC DAS MATÉRIAS PRIMAS PET E PEBD

Nas Figura 32 e Figura 33 verificam-se os resultados do ensaio de DSC para as amostras de PEBD e PET, respectivamente.

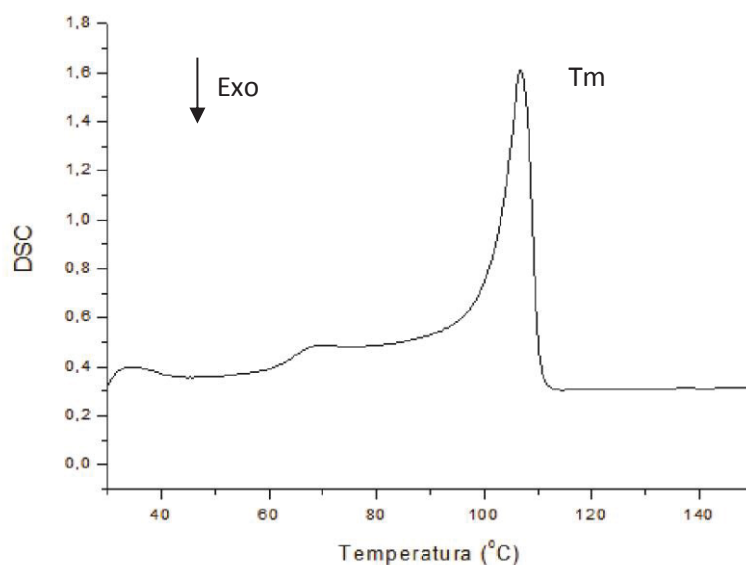


Figura 32 - Curva calorimétrica obtida para amostra de PEBD. <sup>41</sup>

Pode ser observado na Figura 32 que a fusão do PEBD começa em 60°C e termina em 110°C, isso ocorre devido a distribuição de massa molar e a variação do tamanho e frequência das ramificações. Tendo o maior número de cristais com fusão em 103°C, sendo essa considerada a temperatura de fusão para este polímero. <sup>42</sup>

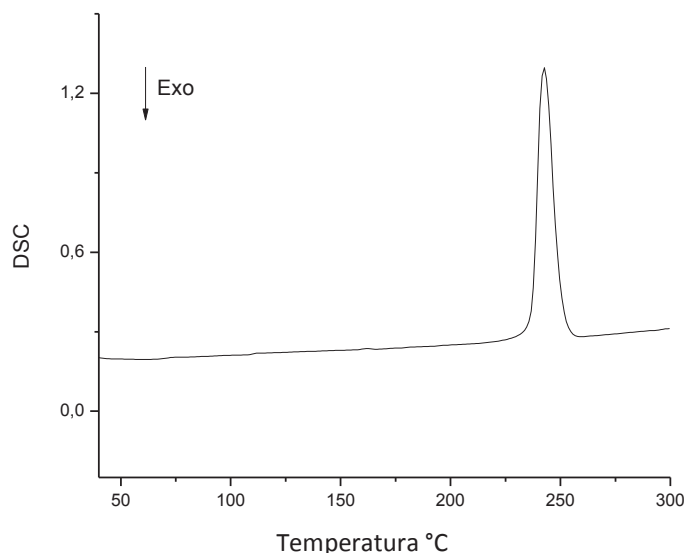


Figura 33 - Curva calorimétrica obtida para amostra de PET. <sup>41</sup>

Observando a Figura 33, pôde-se constatar que o PET apresenta temperatura de fusão de 248°C e que, mesmo apresentando cristalinidade, ainda possui transparência, o que provavelmente deve-se ao estiramento e agentes de nucleação. Devido essa morfologia não é possível verificar a temperatura de transição vítrea e nem temperatura de cristalização pelo DSC, comumente observado para o PET semicristalino, <sup>43</sup> somente sendo observada a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) no ensaio de DMTA, próximo a 78°C. Isso mostra que nessas condições de processamento as cadeias devem possuir pouca movimentação mesmo a temperaturas acima da  $T_g$ .

#### 4.3 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA DAS ESTRUTURAS DE PET/PEBD E PET/EVOH/PEBD

Nas Figura 34 à Figura 36 observa-se as microscopias ópticas das amostras estudadas. Estas análises foram realizadas para se verificar as espessuras das camadas de cada constituinte da estrutura do filme.

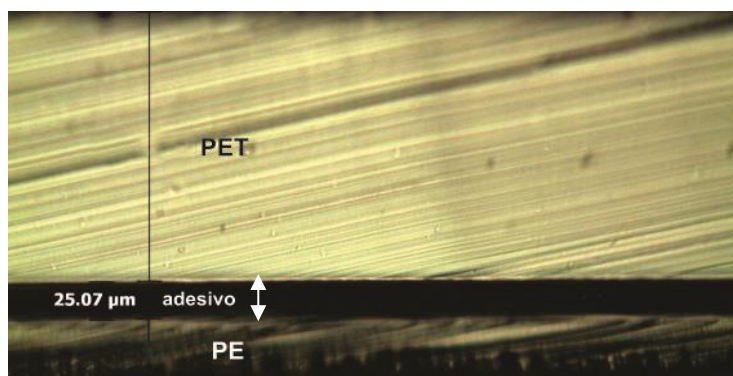


Figura 34 - Microscopia óptica PET/PEBD adesivo base PEBD. <sup>44</sup>

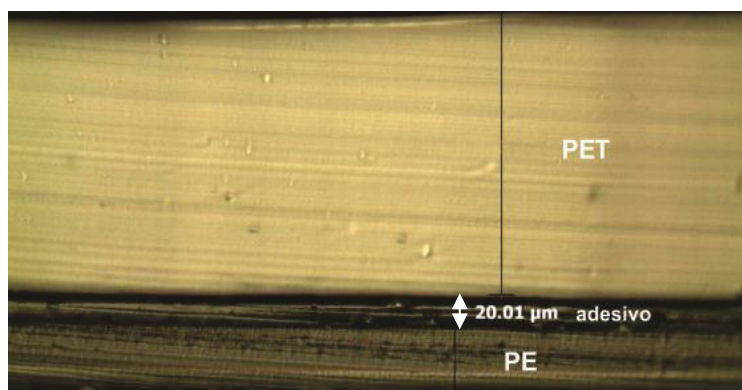


Figura 35 - Microscopia óptica PET/PEBD adesivo base EMA. <sup>44</sup>

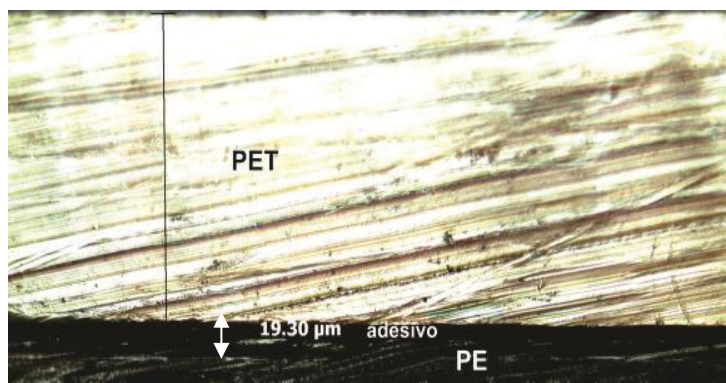


Figura 36 - Microscopia óptica PET/PEBD adesivo base EVA. <sup>44</sup>

Observa-se que a camada do adesivo para todos os materiais PET/adesivo/PEBD ficaram entre 20 e 25 µm, levando em consideração as

dificuldades de estabilização no processo de extrusão plana, todas apresentaram uma boa distribuição de espessuras do adesivo.

Verifica-se nas Figura 37 à Figura 39 a estrutura das camadas para o filme de PET/EVOH/PEBD.

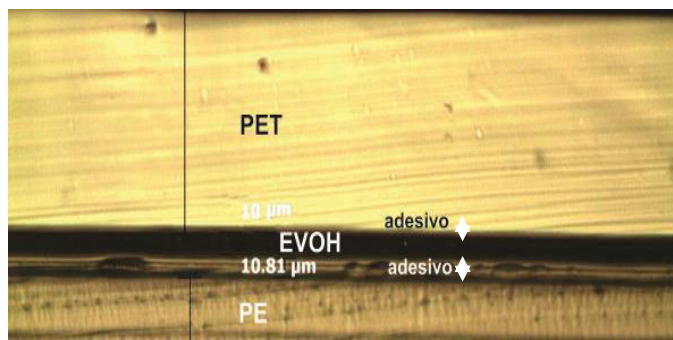


Figura 37 - Microscopia óptica do material PET/EVOH/PEBD com adesivo base PEBD.  
44

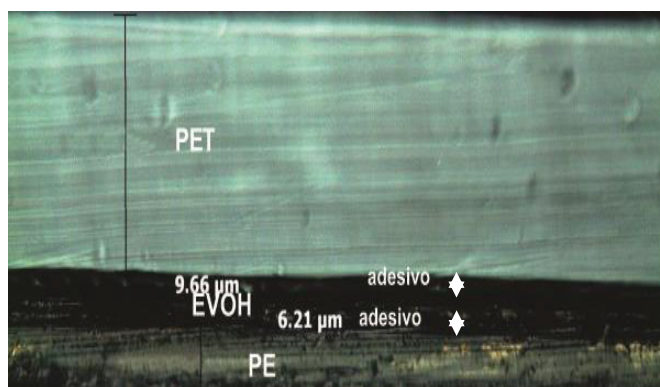


Figura 38- Microscopia óptica do material PET/EVOH/PEBD com adesivo base EVA. 44



Figura 39 - Microscopia óptica do material PET/EVOH/PEBD com adesivo base EMA.  
44

Observa-se que houve maior quantidade de adesivo, no somatório das duas camadas, nos materiais produzidos com adesivos bases PEBD e EMA,

o que deveria contribuir para uma maior força de adesão nos filmes produzidos com estes adesivos.

Para melhor compreensão, também foram descritos em tabelas (Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10) as quantidades de adesivos por camada de filme.

Tabela 8 - Espessura das Camadas do Adesivo no Material PET/PEBD Verificadas por Microscopia Óptica

Adesivos Referências	Extremidade $\mu\text{m}$	Ponto 1 $\mu\text{m}$	Ponto 2 $\mu\text{m}$	Extremidade $\mu\text{m}$
<b>Base EVA</b>	20	20	20	<b>12</b>
<b>Base PEBD</b>	20	25	25	<b>22</b>
<b>Base EMA</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>22</b>

Foram desconsideradas as extremidades uma vez que há uma variação maior de espessuras nestas regiões. Além desta variação retira-se mais 10 mm de cada borda no processo de corte de bobinas antes do envio ao cliente.

Analisando a estrutura de camadas por microscopia óptica, verificou-se que as extremidades do filme apresentam maior espessura, justificada pelo processo de extrusão plana, onde o espalhamento da massa fundida se distribui melhor no meio do filme. Para PET/EVOH/PEBD existem 2 camadas de adesivos, uma para unir o PET no EVOH e outra para unir o EVOH no PEBD. Os resultados das camadas de adesivo entre o PET e o EVOH estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Espessura das Camadas do Adesivo Entre o PET e o EVOH

Adesivos Referências	Extremidade $\mu\text{m}$	Ponto 1 $\mu\text{m}$	Ponto 2 $\mu\text{m}$	Extremidade $\mu\text{m}$
<b>Base EVA</b>	15	10	10	<b>12</b>
<b>Base PEBD</b>	15	11	12	<b>17</b>
<b>Base EMA</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>

Os resultados de camadas do adesivo entre o EVOH e o PEBD podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 - Espessura das Camadas do Adesivo Entre o EVOH e o PEBD

Adesivos Referências	Extremidade $\mu\text{m}$	Ponto 1 $\mu\text{m}$	Ponto 2 $\mu\text{m}$	Extremidade $\mu\text{m}$
<b>Base EVA</b>	13	7	6	<b>12</b>
<b>Base PEBD</b>	12	10	11	<b>15</b>
<b>Base EMA</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>12</b>

Fazendo-se a análise em conjunto das camadas que unem o PET no EVOH e o EVOH no PEBD, verifica-se que o adesivo base EVA apresenta espessura de camadas menor que os adesivos base PEBD e EMA, o que também deveria contribuir para menor força de adesão se comparado as demais, pois possui menos adesivo.

#### 4.4 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A avaliação das interfaces é importante, pois mostra a qualidade do processo de adesão das superfícies. Nas imagens das Figura 40 à Figura 47 observam-se as interfaces para as amostras de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD.

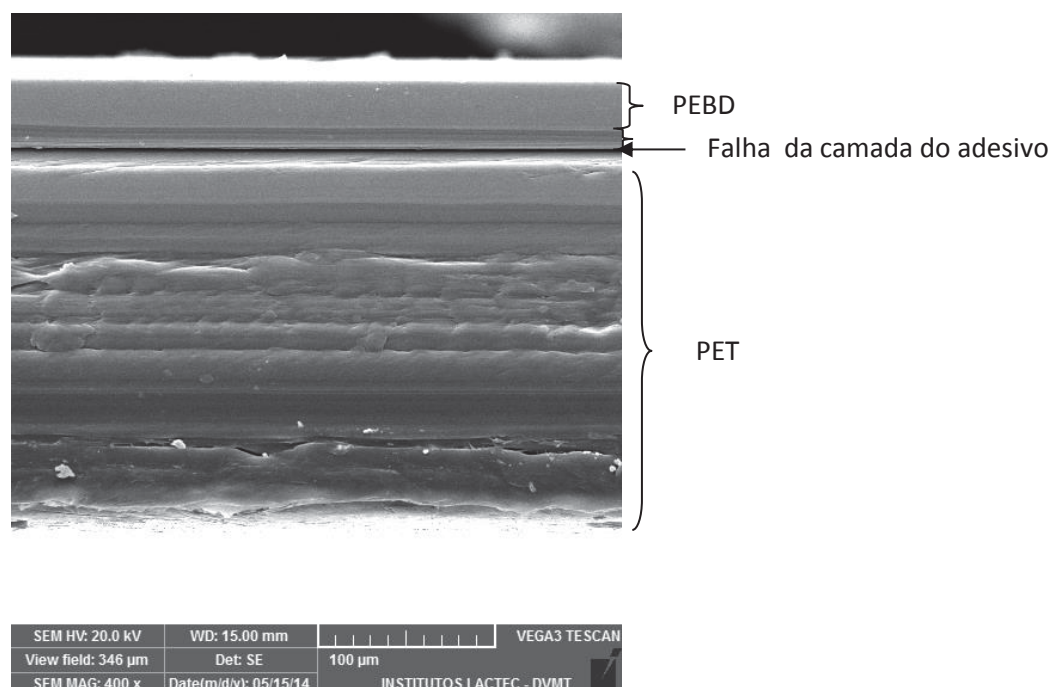


Figura 40 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/PEBD com adesivo base PEBD. <sup>45</sup>



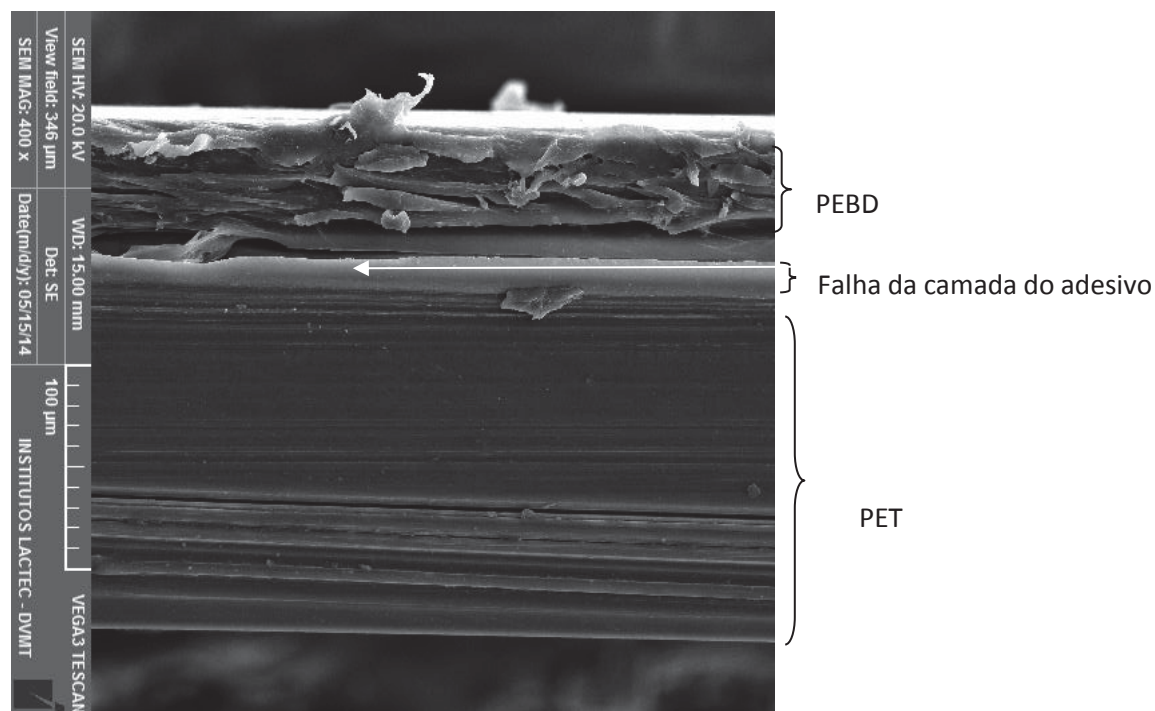


Figura 41 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/PEBD produzido com adesivo base EMA. <sup>45</sup>

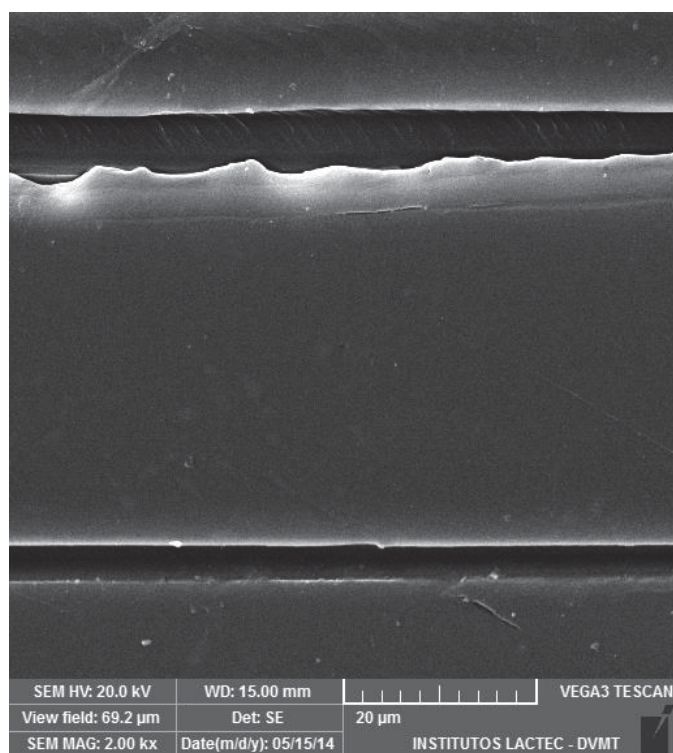


Figura 42 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/PEBD produzido com adesivo base EMA com aumento da falha verificada da figura anterior. <sup>45</sup>

Na visualização das Figura 40 à Figura 42 verifica-se um espaço vazio entre as camadas do material o que indica uma possível falha de adesão entre o PET e o PEBD com adesivos a base PEBD e EMA.

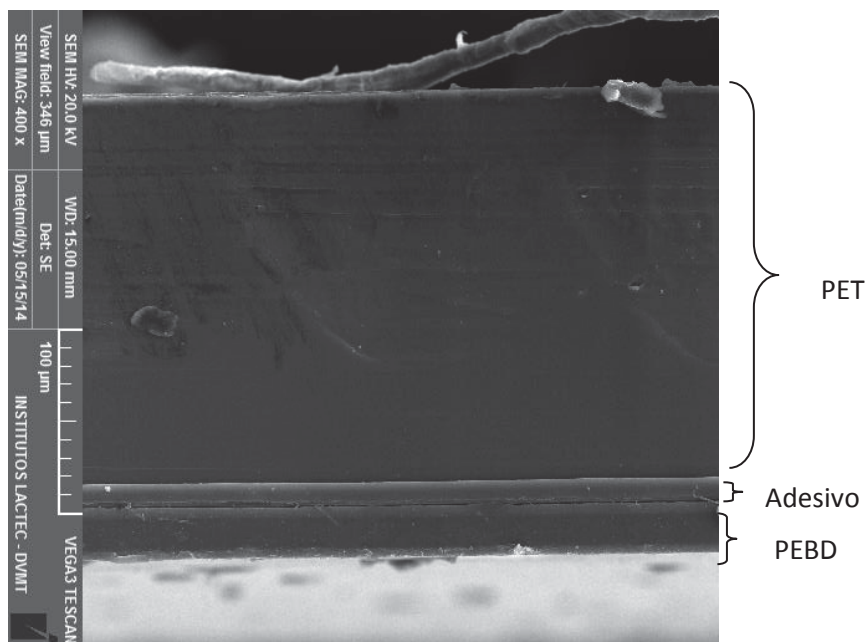


Figura 43 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/PEBD com adesivo base EVA. <sup>45</sup>

Na imagem da Figura 43 não se constatou a separação devido, provavelmente, a parte polar acentuada do EVA, fazendo com que esse tenha melhor interação com o PET, e sua parte apolar melhor interação com o PEBD, o que não acontece nos demais adesivos, onde não há uma parte polar na estrutura, no caso do adesivo base PEBD, e uma parte polar menos acentuada no adesivo base EMA, se comparado ao de base EVA.



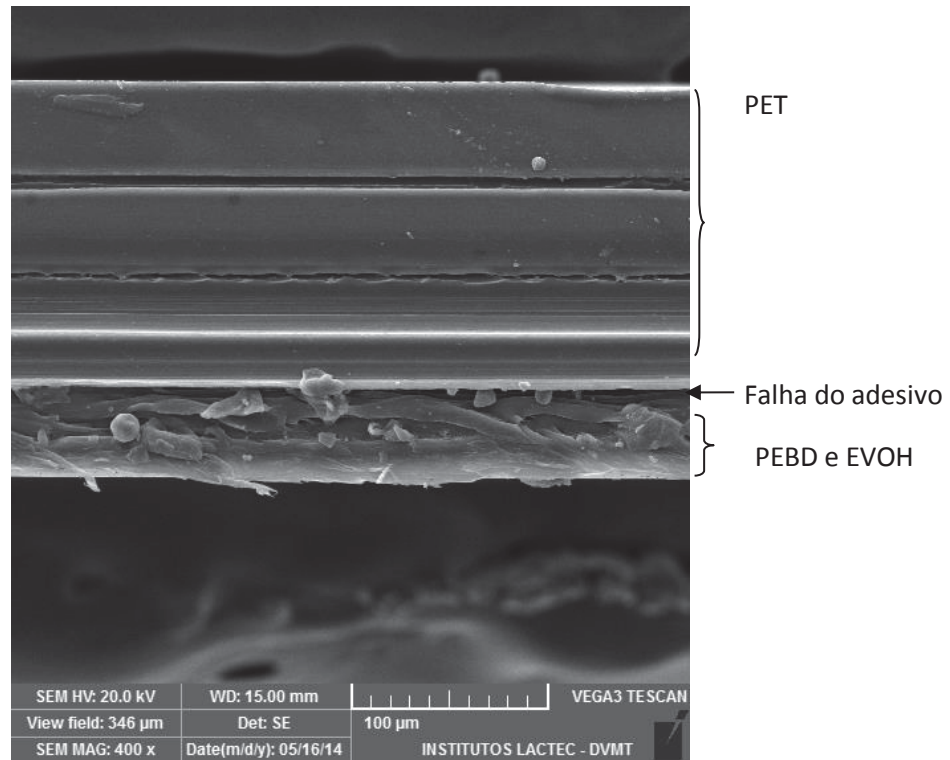


Figura 44 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/EVOH/PEBD com adesivo de base PEBD. <sup>45</sup>

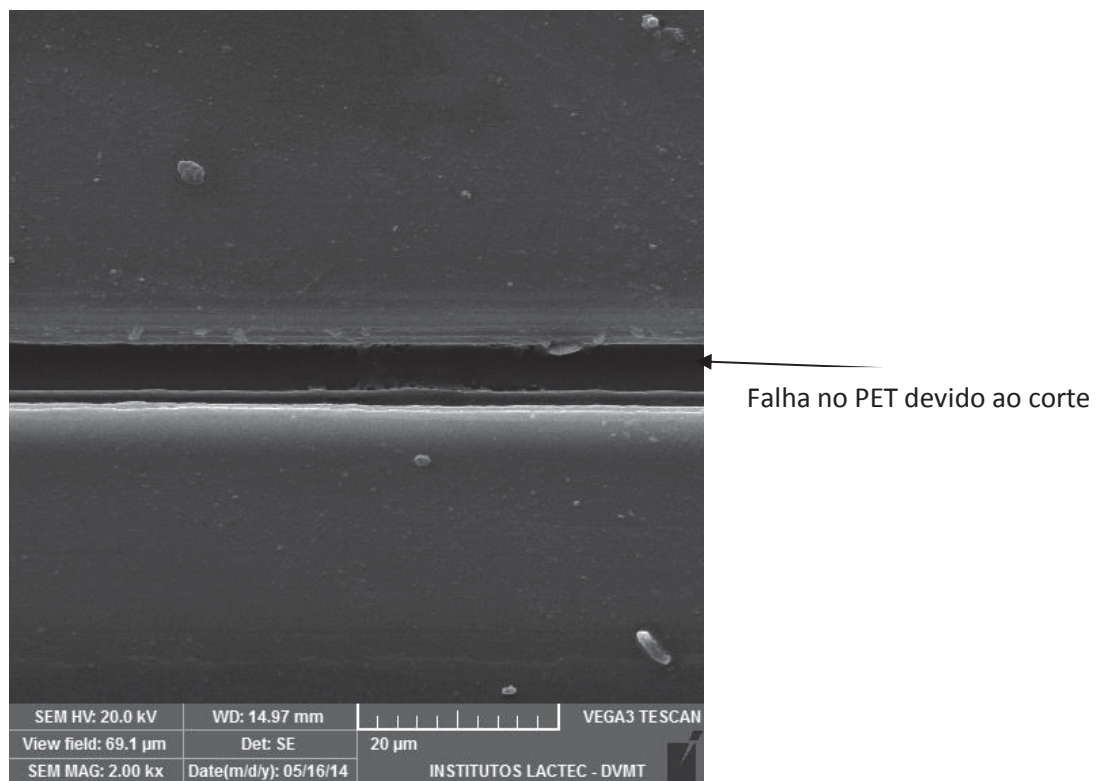


Figura 45 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/EVOH/PEBD com adesivo de base PEBD com aumento da falha do PET devido o corte. <sup>45</sup>

Observando as Figura 44 e Figura 45 constatou-se falhas devido ao corte do material e o mesmo problema de separação das camadas no adesivo com base PEBD, pelos mesmos motivos citados anteriormente. A afinidade do adesivo com PEBD é maior que com o PET, e isto faz com que o mesmo delamine nessa interface, fenômeno este que não ocorre na interface do EVOH, uma vez que este copolímero apresenta uma afinidade tanto polar quanto apolar, enquanto o PET somente polar.

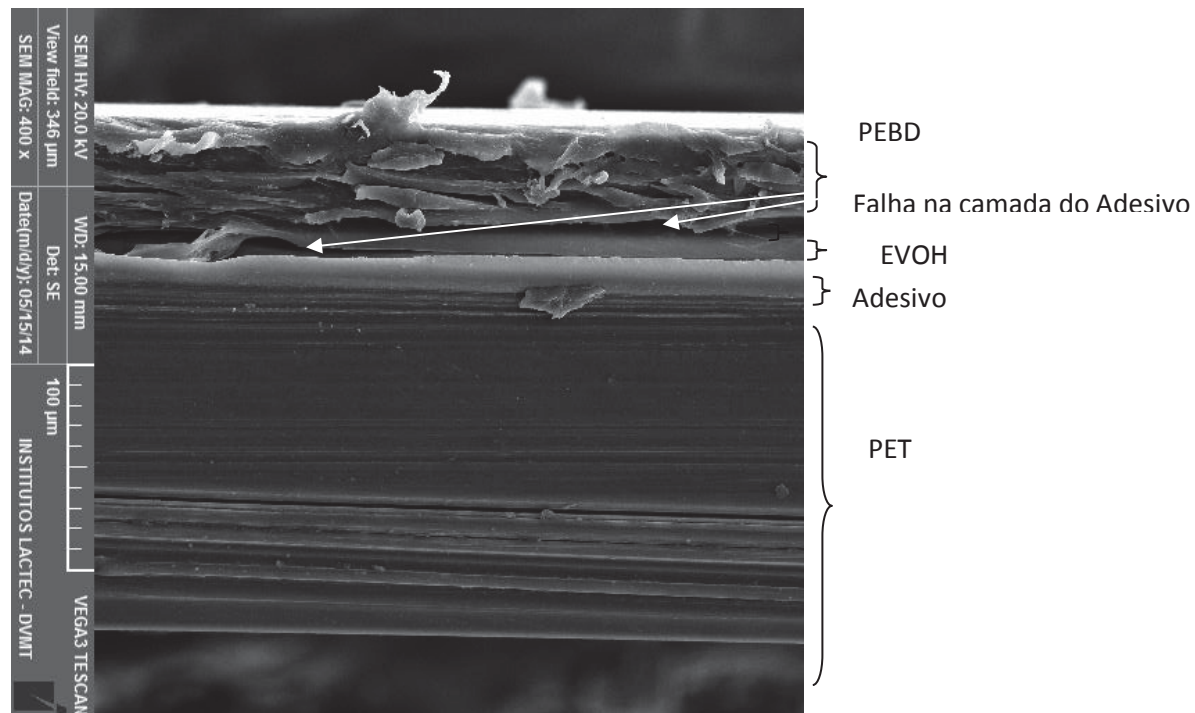


Figura 46 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/EVOH/PEBD com adesivo base EMA. <sup>45</sup>

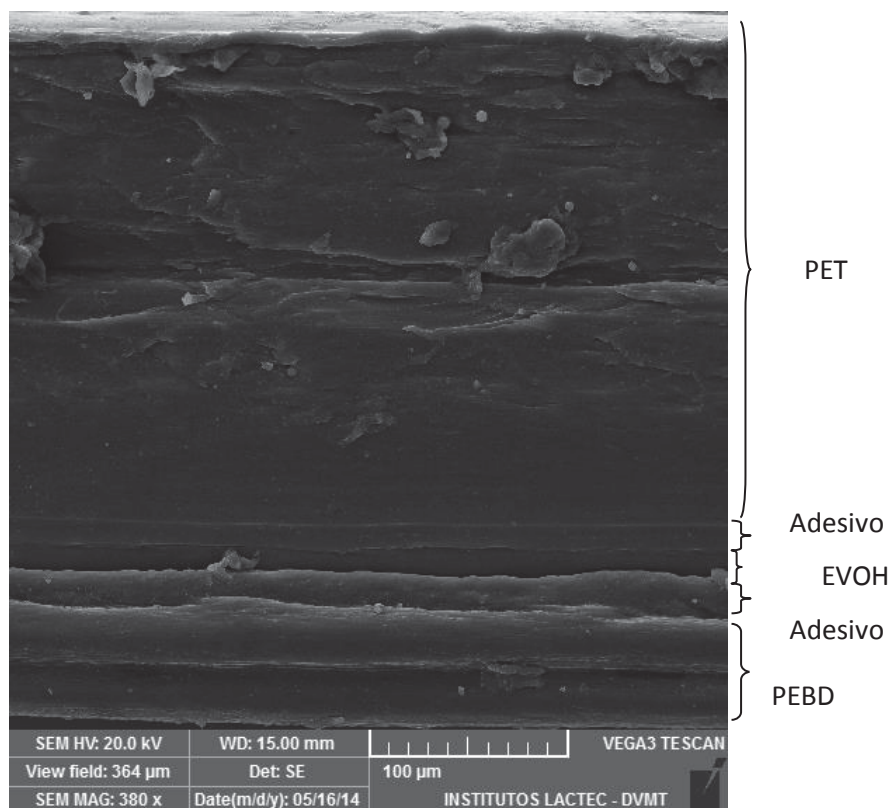


Figura 47 - Imagem obtida por MEV do corte transversal do filme de PET/EVOH/PEBD com adesivo base EVA. <sup>45</sup>

Pela visualização da Figura 46, também verificou-se uma dificuldade na interação entre as camadas do filme com EVOH para o adesivo base EMA. Por outro lado, pôde-se perceber, na Figura 47, que o adesivo base EVA apresenta maior interação comparando aos demais. A estrutura com adesivo base EVA se mantém com boa interação, fato que pode estar relacionado a sua compatibilidade molecular com partes da estrutura polar e apolar.

Mesmo com a verificação pela microscopia óptica, de que todas as amostras foram extrusadas com quantidades similares de adesivos, constatou-se, pelas imagens obtidas com o MEV, que os materiais se comportam de maneira diferenciada, ficando exposto o lado do PET em amostras produzidas com adesivo de base PEBD e EMA, enquanto o adesivo fica unido ao PEBD, já para o adesivo de base EVA o comportamento, devido à melhor interação, é de uma estrutura mais aderida aos demais componentes da estrutura. Desta forma foi possível constatar que a parte polar acentuada do EVA faz com que este tenha melhor interação com o PET, já sua parte

apolar lhe confere uma melhor interação com o PEBD, o que lhe dá uma adesão melhor entre as camadas de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD.

#### 4.5 ANÁLISE DE FORÇAS DE ADESÃO

As Figura 48 e Figura 49 apresentam as variações na força de adesão que ocorreram entre os 3 diferentes adesivos testados, comparando as velocidades de 200, 50, 5 e a de 2 mm/ min para os filmes de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD. As tabelas contendo os resultados das medidas de força de adesão encontram-se no ANEXO I.

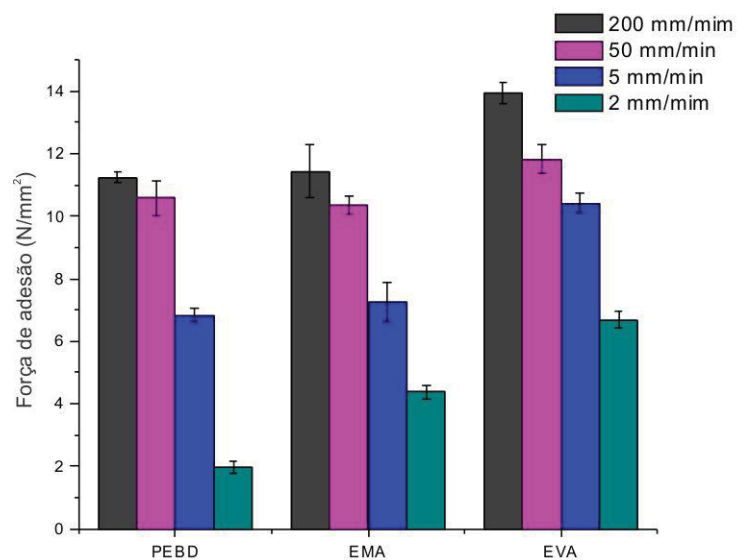


Figura 48 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes de PET/PEBD

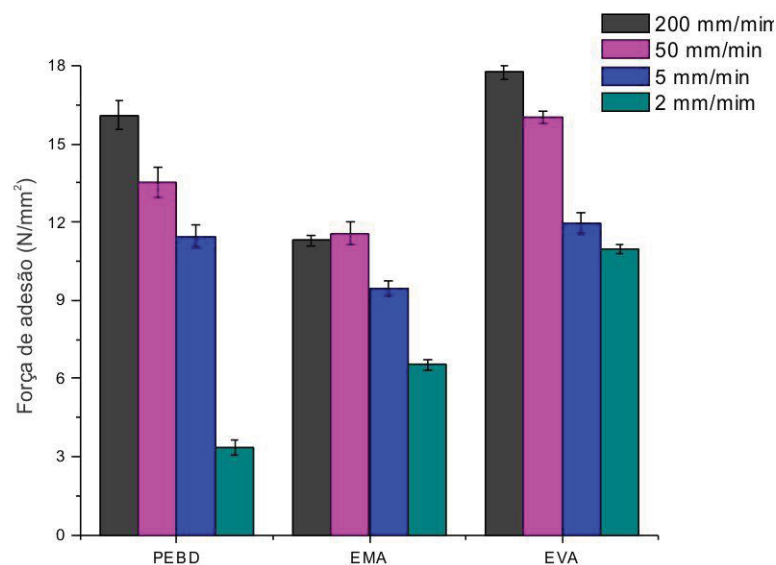


Figura 49 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes de PET/EVOH/PEBD

Observa-se que com a redução da velocidade do ensaio ocorreu redução da força de adesão para os tipos de adesivo. Esse fenômeno, possivelmente, ocorre pelo fato que em velocidades menores o tempo de ensaio é maior, resultando num maior escoamento das cadeias do adesivo facilitando, portanto, a remoção. Observa-se também que as menores variações ocorreram para os filmes com o adesivo EVA, indicando que esse adesivo apresenta melhor interação com ambos os polímeros aderidos. Ainda, os valores de adesão foram maiores para os filmes de PET/EVOH/PEBD que para os filmes de PET/PEBD, indicando que a interface com o filme EVOH melhora a adesão entre o PET e o PEBD.

Como os processos de delaminação são lentos, fica claro que os filmes mais facilmente delaminados serão os com adesivo com base PEBD que necessitam de menor força para delaminar.

A ilustração gráfica da Figura 50 mostra a espessura média de adesivo em comparativo com as forças médias de adesão encontradas.

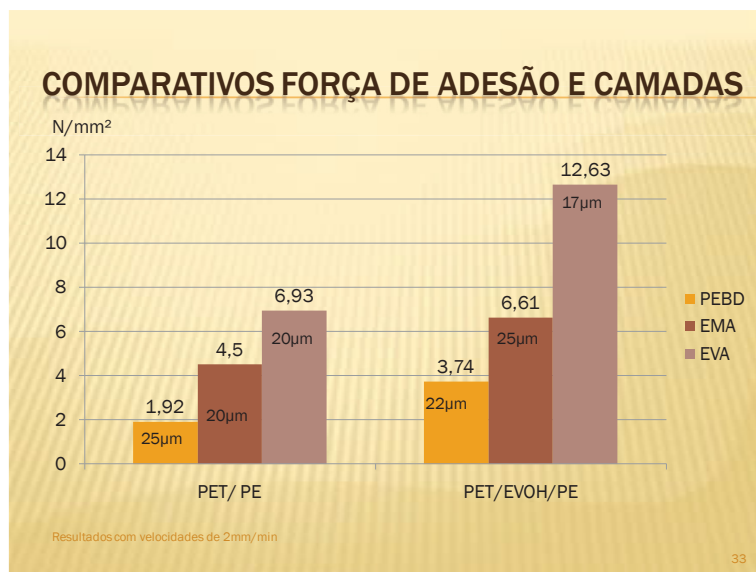


Figura 50 - Comparativo de forças de adesão e espessura da camada do adesivo

Verificou-se que mesmo os filmes produzidos com camadas mais espessas de adesivos não tiveram um desempenho, de força de adesão, melhores. Desta forma os materiais extrusados com adesivo base EVA, que possuem espessuras menores de adesivo, apresentam um desempenho melhor se comparados aos adesivos base PEBD e EMA.

#### 4.6 ANÁLISE DE FORÇA E ADESÃO APÓS CONDICIONAMENTO COM SALMOURA E ÓLEO VEGETAL.

Para simular o contato com alimentos realizou-se o condicionamento dos filmes com salmoura e óleo vegetal e após 24 h foi novamente realizado o ensaio de força de adesão. Os resultados para os filmes de PET/PEBD são apresentados nas Figuras 51 e 52.

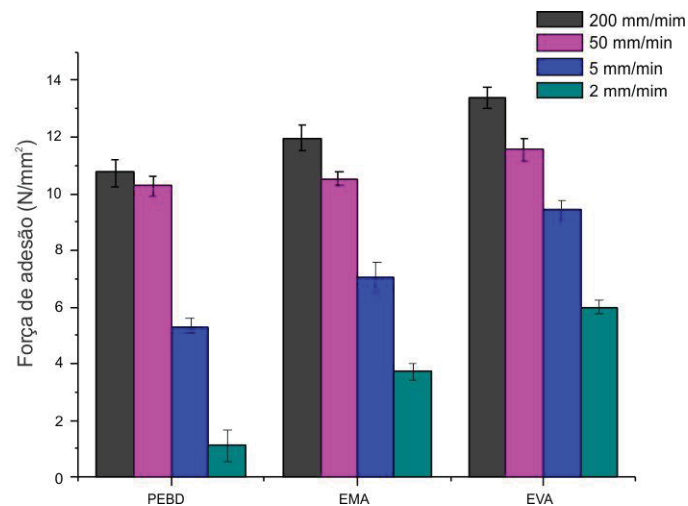


Figura 51 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes PET/PEBD quando submetidos ao condicionamento com óleo vegetal

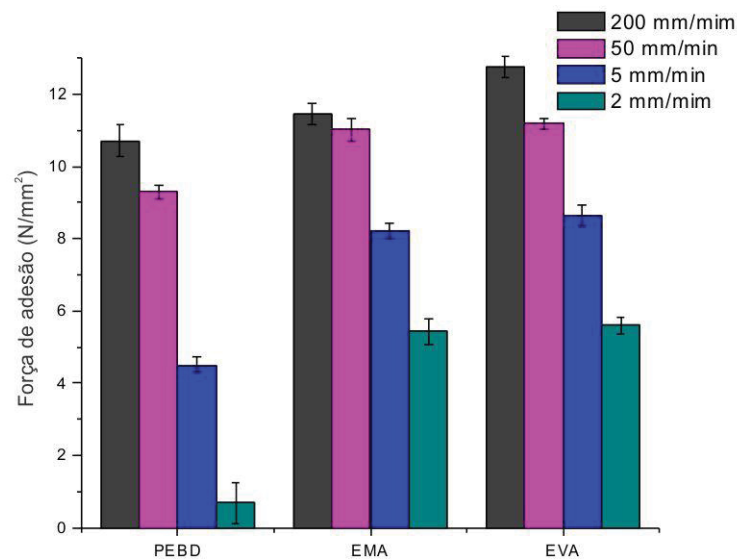


Figura 52 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes de PET/PEBD quando submetidos ao condicionamento com salmoura.

Os resultados de força de adesão das amostras submetidas ao óleo vegetal e a salmoura para os filmes de PET/EVOH/PEBD estão graficamente representados nas Figura 53 e Figura 54.

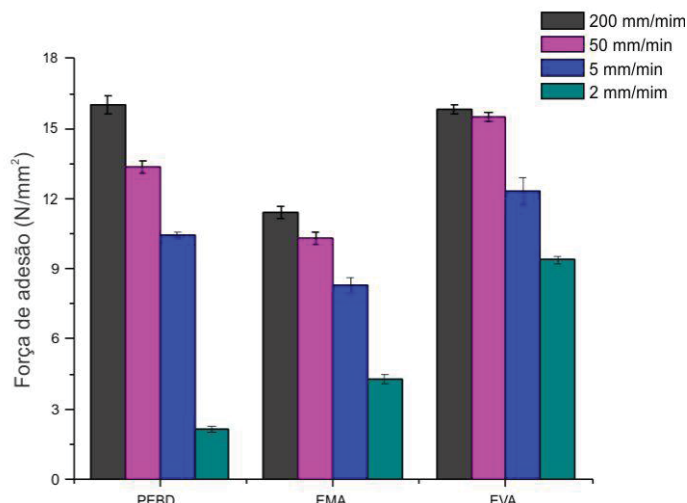


Figura 53 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes PET/EVOH/PEBD quando submetidos ao condicionamento com óleo vegetal.

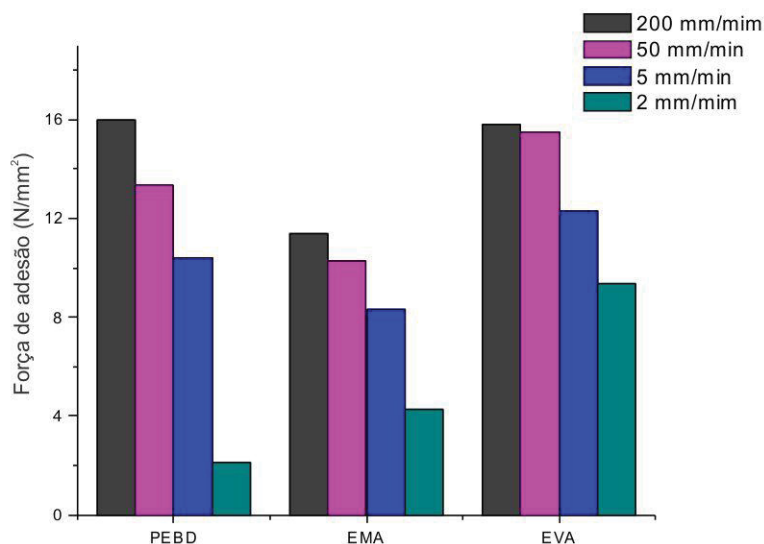


Figura 54 - Variação das forças de adesão com os diferentes adesivos e velocidades de ensaios para os filmes PET/EVOH/PEBD quando submetidos ao condicionamento com salmoura

A análise das forças de adesão indica redução dessa propriedade em velocidades de 2 mm/min, mais acentuadas na solução de sal e água do que as que ficaram em contato com o óleo. Comparando a redução das forças de adesão com as amostras sem o condicionamento, novamente o melhor desempenho é do adesivo de base EVA. Os filmes submetidos à salmoura, que tiveram redução de desempenho, podem estar relacionados com a maior



difusão das moléculas de água para o polímero, pois apresentam menor tamanho se comparadas às moléculas de óleo, além de serem mais polares, tendo assim maior interação com o adesivo e o PET.

A força de adesão em baixas velocidades foi menor que as detectadas em velocidades maiores, recomendadas pela *ASTM F904-98* <sup>38</sup>, devido ao tempo que se tem de acomodação da estrutura do polímero, ou seja, as lamelas do polímero têm um tempo suficiente, em baixas velocidades, para deslizamento umas sobre as outras, o que faz com que esta força de adesão diminua.

A simulação de uma condição mais próxima dos ingredientes utilizados para fabricação dos alimentos embalados mostra que a ação dos agentes químicos pode colaborar para aceleração do processo de delaminação da embalagem, uma vez que os mesmos possam permear os componentes da estrutura e colaborarem para a aceleração do processo de degradação.

## 5 CONCLUSÕES

Após a realização deste estudo concluiu-se que o adesivo base EVA apresentou melhor desempenho para produtos coextrusados de PET e PEBD e PET/EVOH/PEBD devido a afinidade de sua estrutura polar e apolar com ambos os materiais constituintes da embalagem. Sendo assim, a boa interação do adesivo com o PET, evita o processo de delaminação da estrutura coextrusada.

A diferença de temperaturas de transições vítreas também contribuiu para que as matérias primas constituintes da embalagem dificultem a adesão entre elas, uma vez que o PEBD continua com mobilidade da estrutura a 25°C.

Os alimentos acondicionados acelerarão o processo de degradação, uma vez que permeiam a estrutura da embalagem fazendo com haja a redução da força de adesão, desencadeando o processo de separação do PET do restante das camadas do filme.

Velocidades de ensaio de 200 mm/ min, indicadas pela norma *ASTM F904-98 (reapproved 2008)* no ensaio de força de adesão, não foram eficazes para detecção de problemas de interação de interface para materiais coextrusados, sendo mais indicada a velocidade de 2 mm/ min.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste estudo verificou-se que o anidrido maleico, como agente compatibilizante não teve grandes influências a ponto de melhorar a adesão do adesivo de base PEBD por exemplo. Por isto a realização de estudo mais aprofundado sobre a influência do anidrido maleico sobre a interação dos adesivos seria de grande valia para desmistificar a importância dele como agente compatibilizante em adesivos de interfaces de matérias primas distintas quando submetidas a coextrusão.

A análise das forças de adesão com contaminantes que simulem os alimentos comercializados seria interessante uma vez que aditivos como conservantes essências e corantes também poderão contribuir para acelerar o processo de delaminação.

Analisar as forças de adesão simulando o corpo de prova a temperatura ambiente e a temperatura de refrigeração, para detecção da alteração destas forças com a variação da temperatura. Assim como, analisar as forças de adesão com um corpo de prova maior a fim de verificar se a penetração é através do polímero ou da interface.

## REFERÊNCIAS

- [1] UMV. **Notícias do Varejo**, 2010. Disponível em: <<http://www.umv.com.br/noticias-do-varejo/2203-consumo-de-pratos-prontos-impulsiona-as-vendas-.html>>. Acesso em Fevereiro, 2012.
- [2] SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; *et al.* Embalagens; **BRASIL Pack Trends 2020**. Campinas: CETEA/ITAL, 2012. Cap. 1. Disponível em: DATAMARK. Disponível em: < [www.ital.sp.gov.br/brasilpacktrends](http://www.ital.sp.gov.br/brasilpacktrends)>. Acesso em abril, 2014.
- [3] REXAM. **Consumer Packaging Report 2011/12: Packaging Unwrapped**. London: Rexam, 2011. 45 p. Disponível em: <[http://www.rexam.com/files/pdf/packaging\\_unwrapped\\_2011.pdf](http://www.rexam.com/files/pdf/packaging_unwrapped_2011.pdf)>. Acesso em abril, 2014.
- [4] WALLIS, G.; WEIL, D.; MADI, L. F. C.; **O mercado de embalagem no Brasil**; BRASIL Pack Trends 2020. Campinas: CETEA/ITAL, 2012. Cap. 1. Disponível em: DATAMARK. Disponível em: < <http://www.datamark.com.br/>>. Acesso em abril, 2014.
- [5] FONSECA, R. **Ata de Análise dos Indicadores Anual do Grupo Dinamizador da Qualidade Evertis**, Curitiba, 2013.
- [6] VALDES, S. S.; VILLAREAL, F. O.; *et al.*, **Performance of Multilayer Films Using Maleate Linear Low-Density Polyethylene Blends**. Polymer Engineering and Science. p. 197, 1998.
- [7] CAVALCANTI, P.; *et al.* **A história da Embalagem no Brasil**, São Paulo, ABRE, 2006
- [8] ESTILOS DE VIDA. Disponível em: [www.google.com.br/imagens/estilosdevida](http://www.google.com.br/imagens/estilosdevida). Acesso em: setembro, 2013.
- [9] BARRETO, F.; BOCHI, R.; ABRAMOVICS, P. **Mercados Pouco Explorados: Descobrindo a Classe C**. São Paulo: BCG, p.7, 2002.
- [10] SARANTÓPOULOS, C. I. G. L *et al.* **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliações das Propriedades**. Campinas CETEA/ITAL (2002).

[11] MARTÍNEZ, F.; ARROYO, I. **A coextrusão: Uma Ferramenta para se Diferenciar no Mercado**. PE news América Latina – Soluções DOW, 1998.

[12] **PROCESSO DE EXTRUSÃO**: Disponível em: [www.google.com.br/imagens/processodeextrusão](http://www.google.com.br/imagens/processodeextrusão). Acesso em: junho, 2014.

[13] BRANCO, R.; **Extrusão de Plásticos Apresenta Custo Baixo nas Indústrias**. [S.l.], 2010. Disponível em: <<http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/2187-extrusao-de-plasticos/>>. Acesso em: agosto 2011.

[14] MULTIVAC. **Máquina Termoformadora**. Disponível em: <http://pt.multivac.com/>.

[15] HENZ, G. P.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. Formas de apresentação e embalagens de mandioquinha-salsa no varejo brasileiro. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.23, n.1, p.61-67, jan.-mar., 2005.

[16] **ZONA SUL ATENDE**; Disponível em: [http://www.zonasulatende.com.br/Produto/Sanduiche Natural Dica do Chef Salpicao de Frango 150 g --44065](http://www.zonasulatende.com.br/Produto/Sanduiche_Natural_Dica_do_Chef_Salpicao_de_Frango_150_g_-44065). Acesso em: junho, 2014.

[17] SANTOS, A. S. F. *et al.*, **Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº 5, p. 307-312, 2004.

[18] GUERRINI, L. M.; *et al.*, **Correlação Entre as Propriedades Reológicas, Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de LLDPE/LDPE**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº1, p. 38-45, 2004.

[19] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, i. I.; SANTA MARIA, L. C.; **Polietileno Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.13, nº1, p. 1-13, 2003.

[20] GIMÉNEZ, E., LAGARÓN, J. M.; MASPOCH, M.; CABEDO, L.; SAURA, J. J.; **Uniaxial Tensile Behavior and Thermoforming Characterstics of High Barrier EVOH – Based Blends of Interest in Food Packaging** Polymer Engineering and Science, vol. 44, p. 613 (2004).

- [21] PANG, Y. X.; *et al*; **Effects of Compatibilizing Agent on The Morphology, Interface and Mechanical Behaviour of Polypropylene/ Poly (Ethylene Terephthalate) Blends**. Polymer 2000, 41, 357-365.
- [22] DIMITROVA, T. L.; *et al*; **On The Compatibilization of PET/HDPE Blends Through a New Class of Copolyester**. Polymer 2000, 41, p. 4817 – 4824.
- [23] KIM, D.W. **Filmes de Poli (etileno-co-metil acrilato)/ Poli (caprolactonatriol). Caracterização e Propriedades Mecânicas**. Latin American Journal of Pharmacy, 2007.
- [24] ROSSINI, E. L.; **Obtenção de Blendas Poliméricas PET/PP/PE/EVA A Partir de “Garrafas PET” e Estudo das Modificações Provocadas Pela Radiação Ionizante**. IPEN, São Paulo, 2005
- [25] PINTO, J. C.; *et al*; **Impactos Ambientais Causados Pelos Plásticos. Uma Discussão Abrangente Sobre os Mitos e os Dados Científicos**. Rio de Janeiro, 2005.
- [26] MITSUI C. A.; **Data Sheet Ethylene Copolymer Based Adhesive Resin Admer 1955A**. p.1, 2004.
- [27] ARKEMA.; **Data Sheet Multipurpose Adhesive for Extrusion processes Lotader 4603**. P. 1-2, 2007.
- [28] DU PONT.; **Data Sheet Bynel 3860 Series Adhesive Resins**. p. 2, 2004.
- [29] JIANGSU C.; **Data Sheet Description For “Jade” Brand “CZ-302” Bottle-Grade Polyester Chips**, p. 1, 2006.
- [30] DOW C.; **Data Sheet Polyethylene 722**, p. 1-2, 2008.
- [31] EVAL C. A.; **Data Sheet High Barrier Resin for Multilayer Barrier Structures EVOH H171B**, p.1-2, 2008.
- [32] SUKANO P.; **Data Sheet Slip-/ Antiblockmasterbatch for Copolyester (PET) T dc S 479**, p.1-3, 2003.

- [33] CLARIANT. M.; **Data Sheet Slip-/ PL 8041**, p.1, 2004.
- [34] EVERTIS B.; **Equipamentos Constituintes Processo da Indústria Plástica**, 2013.
- [35] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING OF MATERIAL - ASTM D3418; **Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**, Annual Book of ASTM Standards, 2008.
- [36] WUNDERLICH, B. **Thermal Characterization of Polymer Materials**; Turi, E. A., ed.; 2<sup>nd</sup>. ed., Academic Press Inc.: New York, vol. 1, p. 305, 1997.
- [37] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING OF MATERIAL - ASTM E1640 **Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis**, Annual Book of ASTM Standards, 2008.
- [38] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING OF MATERIAL - ASTM F904-98. **Standard Test Method for Comparasionn of Bond Strength or Ply Adhesion of Similar Laminates Made from Flexible Materials** Annual Book of ASTM Standards (reapproved 2008).
- [39] LACTEC.; Curvas DMA, **Análise do Material Coextrusado**, 2013.
- [40] MUNARO, M.; AKCELRUD, I. **Polymer degradation and stability**, vol. 93 (1), p.43-49, 2008.
- [41] LACTEC; Curvas DSC, **Análise do Material Coextrusado**, 2013.
- [42] PESSAN, L. A.; JUNIOR, E. H. **Correlação Entre Processamento, Estrutura e Propriedades de Polímeros**, módulo 6, São Carlos/SP, 2002.
- [43] BARTOLOTTA, A.; DIMARCO, G.; FARSACI, F.; LANZA, M.; PIERUCCINI, M. **DSC and DMTA Study of Anneled Cold-Drawn PET: A Three Phase Model Interpretation**. Polymer, p. 5771-5777, 2003.



[44] EVERTIS; **Microscopia Óptica das Camadas do Filme Produzido**, 2012.

[45] LACTEC.; MEV, **Análise de Microscopia Eletrônica das Camadas Coextrusado**, 2013.

## 8 ANEXO I

Da Tabela 11 à Tabela 16 estão apresentados os resultados de das análises de forças de adesão efetuadas em diferentes velocidades para se constatar a variação que ocorre entre os diferentes adesivos utilizados nos materiais extrusados de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD.

Tabela 11 - Análise de Força de Adesão do PET/PEBD Produzido com Adesivo Base PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	11,94	11,77	11,13	10,92	10,45	11,24	±0,61
50	10,52	10,83	10,66	10,73	10,16	10,58	±0,26
5	7,01	7,03	6,22	6,92	7,03	6,84	±0,35
2	1,92	1,78	2,31	1,86	1,96	1,97	±0,20

Tabela 12 - Análise de Força de Adesão do PET/PEBD Produzido com Adesivo Base EMA

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	13,09	11,56	11,42	10,53	10,56	11,43	±1,04
50	10,07	10,68	10,73	10,22	10,08	10,36	±0,32
5	6,58	7,91	7,05	8,05	6,68	7,25	±0,69
2	4,56	4,10	4,39	4,69	4,18	4,38	±0,25

Tabela 13 - Análise de Força de Adesão do PET/PEBD Produzido com Adesivo Base EVA

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	13,47	13,77	14,13	13,82	14,45	13,93	±0,37
50	12,52	11,84	11,36	11,33	12,06	11,82	±0,50
5	10,70	10,63	10,22	10,61	9,93	10,42	±0,33
2	6,93	6,69	7,01	6,32	6,46	6,68	±0,30

Tabela 14 - Análise de Força de Adesão do PET/EVOH/PEBD Produzido com Adesivo Base PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	16,63	16,91	15,73	15,41	15,82	16,10	±0,64
50	13,26	13,03	13,49	14,01	13,84	13,53	±0,40
5	11,91	11,79	11,67	10,97	10,89	11,45	±0,48
2	3,74	3,23	2,89	3,47	3,39	3,34	±0,31

Tabela 15 - Análise de Força de Adesão do PET/EVOH/PEBD Produzido com Adesivo Base EMA

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	11,24	11,66	11,43	11,10	11,12	11,31	±0,24
50	12,19	11,92	11,06	11,14	11,56	11,57	±0,49
5	9,76	9,83	9,39	9,10	9,17	9,45	±0,33
2	6,61	6,63	6,24	6,39	6,77	6,53	±0,21

Tabela 16 - Análise de Força de Adesão do PET/EVOH/PEBD Produzido com Adesivo Base EVA

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	17,64	18,36	17,90	17,52	17,33	17,75	±0,40
50	16,01	15,98	15,64	16,41	16,14	16,04	±0,28
5	12,63	11,39	11,79	12,12	11,81	11,95	±0,46
2	10,80	10,91	10,86	11,07	11,21	10,97	±0,17

Para simular o contato com alimentos foi feito o condicionamento dos filmes com salmoura e óleo vegetal e após 24 h foi realizado o ensaio de força de adesão. Os resultados estão apresentados da Tabela 17 até a Tabela 28.

Tabela 17 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Óleo por 24 h a 60°C no Material Base PEBD do Filme de PET/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	10,86	11,32	10,92	10,41	10,05	10,71	±0,50
50	10,12	10,91	10,26	10,23	9,89	10,28	±0,38
5	5,11	5,49	5,31	4,94	5,76	5,32	±0,32
2	1,42	1,52	1,40	-	1,26	1,12	±0,63

Tabela 18- Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material Base PEBD do Filme de PET/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	10,12	10,61	10,33	10,17	10,27	10,30	±0,19
50	9,42	9,39	9,01	9,49	9,16	9,29	±0,20
5	4,66	4,21	4,33	4,78	4,54	4,50	±0,23
2	1,12	-	-	1,19	1,10	0,68	±0,62

Tabela 19 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Óleo por 24 h a 60°C no Material Base EMA do Filme de PET/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	12,84	11,91	11,86	11,73	11,39	11,95	±0,54
50	10,41	10,49	10,66	10,79	10,16	10,50	±0,24
5	6,23	7,02	6,95	7,89	7,13	7,04	±0,59
2	3,89	3,97	3,79	3,83	3,14	3,72	±0,33

Tabela 20 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material base EMA do Filme de PET/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	11,84	11,76	11,24	11,19	11,22	11,45	±0,32
50	11,67	11,10	11,23	10,96	10,09	11,01	±0,58
5	8,41	8,43	8,12	8,06	7,99	8,20	±0,20
2	5,69	5,42	4,93	5,17	5,92	5,43	±0,40

Tabela 21 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Óleo por 24 h a 60°C no Material Base EVA do Filme de PET/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	13,10	12,97	13,19	13,66	13,89	13,36	±0,40
50	12,10	11,54	11,21	11,01	11,76	11,52	±0,44
5	9,93	9,61	9,49	9,15	8,81	9,40	±0,43
2	5,65	5,79	6,31	6,02	6,23	6,00	±0,28

Tabela 22 - Análise das Forças de Adesão após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material Base EVA do Filme de PET/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	12,47	12,63	12,49	12,99	13,21	12,76	±0,33
50	11,41	11,29	11,06	11,01	11,17	11,19	±0,16
5	8,94	8,83	8,63	9,00	8,21	8,72	±0,32
2	5,72	5,54	5,63	5,16	5,91	5,59	±0,28

Tabela 23 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em óleo por 24 h a 60°C no Material Base PEBD do Filme de PET/EVOH/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	15,92	16,71	15,83	15,54	16,12	16,02	±0,44
50	13,06	13,23	13,17	13,82	13,51	13,36	±0,31
5	10,80	10,21	10,46	10,39	10,29	10,43	±0,22
2	2,23	2,17	1,93	2,07	2,36	2,15	±0,16

Tabela 24 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material Base PEBD do Filme de PET/EVOH/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	15,29	16,14	15,21	15,81	15,94	15,68	±0,41
50	12,86	12,71	12,54	12,32	12,94	12,67	±0,25
5	10,17	9,89	9,21	9,49	10,01	9,75	±0,39
2	1,94	2,01	2,14	1,99	1,79	1,97	±0,13

Tabela 25 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Óleo por 24 h a 60°C no Material Base EMA do Filme de PET/EVOH/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	11,49	11,76	11,03	11,29	11,46	11,41	±0,27
50	10,05	10,44	10,67	10,21	10,07	10,29	±0,26
5	8,91	8,46	8,09	8,16	8,04	8,33	±0,36
2	4,14	4,21	4,32	4,07	4,70	4,29	±0,25

Tabela 26 - Análise das Forças de Adesão após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material Base EMA do Filme de PET/EVOH/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	11,12	11,64	10,87	10,52	11,39	11,11	±0,44
50	9,74	10,16	10,31	10,01	10,27	10,10	±0,23
5	7,92	7,74	7,83	7,47	7,21	7,63	±0,29
2	3,63	3,14	2,89	2,46	2,57	2,94	±0,47

Tabela 27 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Óleo por 24 h a 60°C no Material Base EVA do Filme de PET/EVOH/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	15,63	16,14	16,03	15,84	15,51	15,83	±0,26
50	15,59	15,47	15,64	15,67	15,08	15,49	±0,24
5	13,14	12,61	12,54	12,00	11,33	12,32	±0,69
2	9,41	9,17	9,316	9,64	9,40	9,39	±0,17

Tabela 28 - Análise das Forças de Adesão Após Inserção da Amostra em Solução de Salmoura 10% por 24 h a 60°C no Material Base EVA do Filme de PET/EVOH/PEBD

Velocidade mm/min	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Força Adesão (N/mm <sup>2</sup> )	Média forças (N/mm <sup>2</sup> )	Desvio Padrão
200	15,47	15,94	16,39	15,21	15,07	15,62	±0,55
50	14,61	14,94	14,36	14,47	14,29	14,53	±0,26
5	11,61	11,24	11,36	11,09	10,97	11,25	±0,25
2	8,05	8,38	8,61	8,27	8,94	8,45	±0,34